

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-199939

(43)Date of publication of application : 18.07.2000

(51)Int.Cl. G03C 3/00  
 B32B 9/00  
 B32B 27/32  
 B65D 65/40

(21)Application number : 11-000151

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 04.01.1999

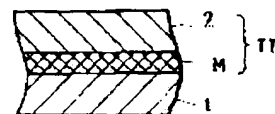
(72)Inventor : AKAO MUTSUO  
 SUGIMOTO HIDEYUKI

**(54) PACKAGING MATERIAL FOR PHOTSENSITIVE MATERIAL AND PHOTSENSITIVE MATERIAL PACKAGED BODY USING THE SAME**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a packaging material for a photosensitive material which is low cost and superior in antistatic property, antiblocking property, photographic properties and sealing property with heat sealing and which has adaptability for incineration by not laminating an aluminum layer.

**SOLUTION:** This material consists of a polyolefin resin film layer I, containing at least one kind of ultralow density L-LDPE resin and polyolefin resin and at least two kinds of lubricants, electrically conductive substances, antistatic and blocking preventing agents, and a thermoplastic resin film layer II with a vapor deposited film. The layer II consists of a thermoplastic resin film layer 2 having 60 kg/mm<sup>2</sup> or larger for Young's modulus in the longitudinal direction coated with a vapor deposited film M having moisture-proof and oxygen barrier properties.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-199939  
(P2000-199939A)

(43) 公開日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 3 C 3/00	5 8 0	G 0 3 C 3/00	5 8 0 C 3 E 0 8 6
	5 6 6		5 6 6 C 4 F 1 0 0
	5 7 5		5 7 5 H
	5 8 5		5 8 5 A
			5 8 5 C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-151

(22) 出願日 平成11年1月4日 (1999.1.4)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 赤尾 睦男

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 杉本 秀幸

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100085109

弁理士 田中 政浩

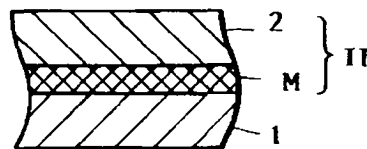
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 写真感光材料用包装材料及びこれを用いた写真感光材料包装体

(57) 【要約】

【課題】 安価で、帯電防止性、ブロッキング防止性、写真性及びヒートシールによる密封性が優れ、アルミニウム層を積層しないことにより焼却適性を有するようにした写真感光材料用包装材料を提供する。

【解決手段】 超低密度L-LDPE樹脂及びポリオレフィン樹脂の少なくとも1種と、滑剤、導電性物質、帯電防止剤及びブロッキング防止剤の少なくとも2種とを含むポリオレフィン樹脂フィルム層1と、縦方向のヤング率が60kg/mm<sup>2</sup>以上の熱可塑性樹脂フィルム層2に防湿・酸素バリア性の蒸着膜Mが加工された蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルム層IIとを具備する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 超低密度L-LDPE樹脂及びポリオレフィン樹脂の少なくとも1種と、滑剤、導電性物質、帯電防止剤及びブロッキング防止剤の少なくとも2種とを含むポリオレフィン樹脂フィルム層と、縦方向のヤング率が $60\text{kg/mm}^2$ 以上の熱可塑性樹脂フィルム層に防湿・酸素バリア性の蒸着膜が加工された蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルム層とを具備したことを特徴とする写真感光材料用包装材料。

【請求項2】 前記ポリオレフィン樹脂フィルム層は、リップ間隙が $0.5\sim 3.0\text{mm}$ のリングダイを用いてドロー比が $3\sim 100$ で成形した厚さ $10\sim 250\mu\text{m}$ のインフレーションフィルムである請求項1記載の写真感光材料用包装材料。

【請求項3】 前記防湿・酸素バリア性の蒸着膜は、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化イリジウム及び酸化マグネシウムの少なくとも1種からなり、膜厚が $50\sim 3,000\text{\AA}$ である請求項1記載の写真感光材料用包装材料。

【請求項4】 前記熱可塑性樹脂フィルム層は、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、メチルペンテン系樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物樹脂及びポリビニルアルコール樹脂の少なくとも1種を主成物として一軸又は二軸延伸して形成され、厚さ $5\sim 150\mu\text{m}$ である請求項1記載の写真感光材料用包装材料。

【請求項5】 請求項1、2、3又は4記載の写真感光材料用包装材料のポリオレフィン樹脂フィルム層面を対向させて重ね合わせ、その外周の重ね合わせた端部をヒートシールして写真感光材料を密封包装したことを特徴とする写真感光材料包装体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、安価で、帯電防止性、ブロッキング防止性、写真性及びヒートシールによる密封性が優れ、さらに、アルミニウム層を積層しないことにより焼却適性を有するようにした写真感光材料用包装材料及びこれを用いた写真感光材料包装体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】写真感光材料用包装材料は種々のタイプのもものが広く実用化されており、その用途に従って様々な性能が要求されている。

【0003】光に曝されるとその品質価値を失う写真感光材料用包装材料としては、光を完全に遮断する包装材料が使用されており、この場合、要求される特性としては、包装材料スリット適性、ガスバリア性、防湿性、剛性、物理強度（破断強度、引裂き強度、衝撃穴開け強度、ゲルボテテスト強度、摩耗強度等）、ヒートシール適性（ヒートシール強度、カットシール性、ホットタック

性、挟雑物シール性等）製袋適性、易引裂き性、帯電防止性、帯電防止性、平面性、滑り特性等がある。これらの諸特性を満足させるために、従来、種々の包装材料が提案されている。

【0004】また、バトローネ入写真フィルムやレンズ付き写真フィルムユニットや新写真システム（略称APS）フィルム及びインスタントフィルムパック等のように、光を完全に遮断可能な包装体では透明フィルムに印刷層を有する包装材料が使用されている。

【0005】例えば、光を遮断する遮光性包装材料として、実公昭61-20590号公報には、カーボンブラックを含むHDPE樹脂フィルムを延伸倍率2.2～4.2倍で一軸延伸し、延伸軸が $45\sim 90$ 度の角度で2層以上貼り合わせたクロスラミネートフィルムが提案されている。

【0006】特公平2-2700号公報には、L-LDPE樹脂50重量%以上と遮光性物質1重量%以上を含む遮光性L-LDPE樹脂フィルムを具備した包装材料が提案されている。

【0007】実公平2-19226号公報には、滑剤と遮光性物質及び50重量%以上のLDPE樹脂を含む内層の遮光性ヒートシールフィルム層にアンカーコート層を形成してアルミニウム箔を剥離強度 $400\text{g}/15\text{mm}$ 幅以上で積層した包装材料が提案されている。

【0008】特公昭63-26697号公報には、外側からPET層/アルミニウム層/遮光材および非イオン性帯電防止剤を含むPO系樹脂層から実質的になり、光学濃度が7.5以上の包装材料が提案されている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来の包装材料は写真感光材料用として完全に満足できるものでなく、それぞれ種々の問題点を有していた。すなわち、実公昭61-20590号公報で提案されたクロスラミネートフィルムは、高価で、帯電防止性、ヒートシール適性、防湿性が不十分であった。

【0010】特公平2-2700号公報で提案された包装材料は、帯電防止性、防湿性、酸素バリア性、ヤング率が不十分であり、アルミ箔とフレキシブルシートを積層してカバーすると高価で焼却性に問題があった。

【0011】実公平2-19226号公報で提案された包装材料は、写真性、物理強度、ヒートシールによる密封性が不十分で、また焼却性にも問題があった。

【0012】特公昭63-26697号公報で提案された包装材料は、高価で、ブロッキング防止性、写真性、ヒートシールによる密封性、物理強度が不十分で焼却性に問題があった。

【0013】また、ホモポリエチレン樹脂のみでもヒートシールによる密封性（特に、1ヶ月以上の経時後）が不十分であるが、遮光性物質を含有するとさらに密封性が悪化し、さらに滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤等のブ

リードアウトする添加剤を含有するとヒートシールによる完全密封性を確保することができなかつた。また、アルミニウム箔は圧延時に使用した圧延油を焼鈍により完全に除去することが困難であり、写真性を悪化させるものであった。

【0014】本発明は、上述した従来の写真感光材料用包装材料が有する写真感光材料用包装材料として必要な各種特性を確保すると共に、不十分な特性を確保できるようにしたもので、すなわち、写真性や物理強度を悪化させ、高価で焼却性に問題があるアルミニウム箔を設けること無く、以下に記載した必要特性を全て有し、しかも安価な写真感光材料用包装材料を提供することを目的とする。

- 【0015】(1) 写真性が良好である。  
 (2) リサイクル適性、焼却適性が優れ、かつ人体や生物に対する有害ガスが発生しない。  
 (3) 防湿性、酸素バリア性が優れている。  
 (4) 長期間の密封性が優れている(ヒートシール適性が優れている)。  
 (5) 帯電防止性が優れている。  
 (6) 物理強度が優れている。  
 (7) ゲルボテスト強度が優れている。  
 (8) ブロッキング防止性が優れている。  
 (9) 製袋適性が優れている。  
 (10) 必要に応じて透明性又は半透明性を確保することができる。  
 (11) 必要に応じて易開封性を確保することができる。

【0016】  
 【課題を解決するための手段】本発明の写真感光材料用包装材料は、超低密度L-LDPE樹脂及びポリオレフィン樹脂の少なくとも1種と、滑剤、導電性物質、帯電防止剤及びブロッキング防止剤の少なくとも2種を含むポリオレフィン樹脂フィルム層と、縦方向のヤング率が60kg/mm<sup>2</sup>以上の熱可塑性樹脂フィルム層に防湿・酸素バリア性の蒸着膜が加工された蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルム層とを具備したことを特徴として構成されている。

【0017】本発明の写真感光材料用包装材料においては、ポリオレフィン樹脂フィルム層と蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルム層とを組み合わせることにより、上述した各種特性を有するようにしている。

【0018】本発明の写真感光材料包装体は、上記写真感光材料用包装材料のポリオレフィン樹脂フィルム層面を対向させて重ね合わせ、その外周の重ね合わせた端部をヒートシールして写真感光材料を密封包装したことを特徴として構成されている。

【0019】本発明の写真感光材料包装体においては、\*  
 エチレン・ヘキセン-1共重合体樹脂  
 エクセレンVL  
 TUFLIN

\*包装した写真感光材料を好適な状態で保存できるようにしている。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の写真感光材料用包装材料においては、ポリオレフィン樹脂フィルム層と蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルム層とが積層されており、これらは直接積層されていても、接着剤層を介して積層されていてもよい。また、ポリオレフィン樹脂フィルム層と蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルム層との間に、中間層を設けてもよい。

【0021】ポリオレフィン樹脂フィルム層は、超低密度L-LDPE樹脂及びポリオレフィン樹脂の少なくとも1種と、滑剤、導電性物質、帯電防止剤及びブロッキング防止剤の少なくとも2種とを含んでいる。ポリオレフィン樹脂フィルム層中の超低密度L-LDPE樹脂及びポリオレフィン樹脂の少なくとも1種の含有量は、写真性、物理強度、ヒートシール適性、成形性、リサイクル適性から30重量%以上、好ましくは40重量%以上、特に好ましくは50重量%以上である。

【0022】ポリオレフィン樹脂フィルム層に含まれる超低密度L-LDPE樹脂は、中低圧法、高圧法両ポリエチレン樹脂の利点を併せもつ低温ヒートシール適性、遮光性物質の分散性が優れた、柔軟で高強度の樹脂である。この樹脂は低圧法又は高圧改良法でエチレンと炭素数が3~20個、好ましくは3~12個、特に好ましくは4~8個、最も好ましくは6~8個の $\alpha$ -オレフィン共重合させたコポリマーで密度(ASTM D 1505)が0.915g/cm<sup>3</sup>未満の線状の直鎖に短分岐をもつた構造のポリエチレン系樹脂である。物理強度やコストの点で好ましい $\alpha$ -オレフィンとしてはプロピレン、ブテン-1、オクテン-1、ヘキセン-1、ペンテン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン-1、ノネン-1、デセン-1、ペンタデセン-1、オクタデセン-1などが使用される。特に $\alpha$ -オレフィンの炭素数が4~8個であるエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体樹脂が本発明には好ましいがエチレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体樹脂、またはこれら2種の混合樹脂も使用できる。

【0023】代表的な超低密度L-LDPE樹脂の重合プロセスとしては中・低圧装置を用いる気相法、溶液法、液相スラリー法と高圧改良法装置を用いながらチーグラ系触媒により高温・高圧で超低密度L-LDPE樹脂を得る高圧転換法等がある。

【0024】市販のマルチサイト触媒を用いて重合製造した超低密度L-LDPE樹脂の代表的な具体例を以下に示す。

(住友化学)  
 (UCC社)

NUC-FLX (ナック・フレックス) (UCC社)

TUFTHENE

ニボロンZ

(日本ユニカー)

(東ソー)

【0025】これらの超低密度L-LDPE樹脂の中で、引裂き強度、衝撃穴あけ強度が特に要求される写真感光材料用包装材料に使用する場合に好ましい樹脂は、メルトフローレート(以後MFRと表示)が0.1~40g/10分(ASTM D 1238の条件Eで測定またはJIS K-7210の条件4で測定。試験温度190℃、試験荷重2.16kgf)、そして $\alpha$ -オレフィンの炭素数が3~15個、好ましくは4~10個、特に好ましくは6~8個の液相法プロセスと気相法プロセスで得られたものである。

【0026】物理強度が大きく、ブロッキング接着しやすく、ポリオレフィン樹脂フィルム層用樹脂として特に好ましい代表的な製造プロセスの概略について以下に記載する。

#### 【0027】[1] 気相法

重合に必要なエネルギー量が小さいと発表されている。品質上はコモノマーに、揮発しやすき単一成分を用いなければならぬとされており、溶液法に比べ制約を受ける。最近、コモノマーの選択、分子量分布のコントロール幅も広くなりつつある模様である。

#### 【0028】[2] スラリー法

溶媒を用いる液相重合法は、スラリー法と溶液法に分けられる。スラリー法は、溶媒を用いるがスラリー(異相系)であるので、反応容器内の溶液は粘度が低いことから、比較的コンパクトな設備で生産することができ、溶媒の除去が容易であるなどの利点がある。一方、低密度化については、低分子量低密度ポリマーが溶媒に溶け込み、溶液が高粘度になったり、ポリマーが膨張して塊状化するため制限を受ける。

#### 【0029】[3] 溶液法

溶液法の重合は溶液中で行われる。溶液状態を維持するため高温で反応が行われる。品質面では、低密度化の許容範囲が広く、かつ、炭素数3以上の $\alpha$ オレフィン(プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルヘキセン-1、4,4-ジメチルペンテン-1、4メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、デセン-1、エイコセン-1、ドデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1、テトラデセン-1等)とエチレンとの共重合に最適な製造プロセスである。また $\alpha$ オレフィン含有率の大きい密度が0.915g/cm<sup>3</sup>未満の超低密度L-LDPE樹脂の製造プロセスとしても最適である。

#### 【0030】[4] 改良高压法

従来の高压法プロセスをそのまま利用しながらチーグラー系融媒により高温高压で超低密度L-LDPE樹脂を得るものでランニングコストは上記気相法、スラリー法、溶液法より高価である。高压転換法とも呼ばれる。\*50

#### \*【0031】[上記製造プロセスの概略]

溶液法: 圧力...450~650PSi, 温度...200~250℃

スラリー法: 圧力...400~500PSi, 温度...90~100℃

気相法: 圧力...250~350PSi, 温度...90~100℃

改良高压法: 圧力...20,000PSi前後, 温度...200℃前後

【0032】エチレンと $\alpha$ -オレフィンの比は、エチレンが70%以上であることが好ましく、80%以上がより好ましい。エチレンが70%未満であると、重合適性が悪化して高価になると共に得られたエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体樹脂の粘着性が大きくフィルム成形性が悪化し、フィルム同志のブロッキングが大きく実用化困難である。

【0033】各種密度のL-LDPE樹脂の中で、本発明に用いられるのは超低密度のものであり、この超低密度は、0.915g/cm<sup>3</sup>未満のことであり、このような超低密度L-LDPE樹脂としては、例えば、UCC社のNUC-FLX、住友化学(株)のエクセレンVL等がある(以上、2社品共、 $\alpha$ -オレフィンが炭素数6個のヘキセン-1を使用)。

【0034】L-LDPE樹脂を密度が0.915g/cm<sup>3</sup>未満の超低密度のものに限定することにより、ヒートシール適性や物理強度(特に0℃以下の低温度下の物理強度)やゲルポテスト強度等が優れた、長期間の密封性を確保でき、柔軟で製袋適性も優れた写真感光材料用包装材料とこれを用いた包装材料を安価に提供できる。

【0035】また、メタロセン触媒を用いて重合製造した超低密度L-LDPE樹脂が各種特性が良好なので特に好ましい。

【0036】これらの密度が0.915g/cm<sup>3</sup>未満の超低密度L-LDPE(エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体)樹脂のポリオレフィン樹脂フィルム層中の含有量は、ヒートシール適性、物理強度、成形性、遮光性物質の分散性向上、リサイクル適性向上から5重量%以上、好ましくは10重量%以上、より好ましくは20重量%以上、特に好ましくは30重量%以上、最も好ましくは35~90重量%である。

【0037】ポリオレフィン樹脂フィルム層に含まれるポリオレフィン樹脂は、ホモポリエチレン樹脂(高密度、中密度、低密度の単独または2種以上のブレンド)、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとのランダム及びブロック共重合体樹脂、超高分子量ポリエチレン樹脂、環状ポリエチレン樹脂、ホモポリブテン-1樹脂、ホモポリ

4-メチルペンテン-1樹脂、ホモポリプロピレン樹脂、プロピレンと $\alpha$ -オレフィンとのランダム及びブロック共重合体樹脂、エチレン・アクリル酸共重合体樹脂、エチレン・メタアクリル酸共重合体樹脂、酸変性ポリオレフィン樹脂、エチレン・アクリル酸エステル共重合体樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリオレフィン系エラストマー等がある。これらのポリオレフィン樹脂のポリオレフィン樹脂フィルム層中の含有量は成形性、ヒートシール適性、物理強度、写真性、リサイクル適性から5重量%以上、好ましくは10重量%以上、より好ましくは20重量%である。

【0038】前記ホモポリエチレン樹脂としては、酸系や過酸化物等のラジカル開始剤を用い、150~300℃、1000~3000kg/cm<sup>2</sup>の温度・圧力条件下でエチレンを重合させる方法で製造した、長鎖分岐を持った密度が0.910~0.925g/cm<sup>3</sup>の分岐状低密度ポリエチレン樹脂と、中・低圧法のチーグラ-触媒(Ti系)またはフィリップス触媒(Cr系)等を用い、50~250℃、50~200kg/cm<sup>2</sup>の温度・圧力条件下でエチレンを重合させる方法で製造した、直鎖状の密度が0.941~0.965g/cm<sup>3</sup>の直鎖状高密度ポリエチレン樹脂と、高圧法、中・低圧法によっても得られるが、前記低密度ポリエチレン樹脂と高密度ポリエチレン樹脂をブレンドして製造されている密度が0.926~0.940g/cm<sup>3</sup>の中密度ポリエチレン樹脂とがある。さらに、シングルサイト触媒の1種である金属メタロセン重合触媒を用いて重合製造した分子量分布と組成分布を小さくした各種密度のホモポリエチレン樹脂やエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体樹脂(ランダム共重合体樹脂が好ましい)がある。

【0039】エチレンと $\alpha$ -オレフィンとのランダム及びブロック共重合体樹脂としてはL-LDPE樹脂があり、このL-LDPE樹脂は上述した超低密度L-LDPE樹脂の密度(ASTM D 1505)を0.916g/cm<sup>3</sup>以上に限定した樹脂である。

【0040】前記ホモポリプロピレン樹脂としては、主にチーグラ-触媒(Ti系)を用い、50~80℃、5~35kg/cm<sup>2</sup>の温度・圧力下でプロピレンを重合して製造される密度が0.890~0.910g/cm<sup>3</sup>の樹脂である。一般にはプロピレンをアルミニウムアルキル/四塩化チタン系のチーグラ-ナック触媒を用いて溶剤存在下で重合させて得られるアイソタクチック樹脂である。最近話題のシングルサイト触媒の1つである高活性のメタロセン触媒を用いて重合製造したポリプロピレン系樹脂は写真性、物理特性が優れているので特に好ましい。

【0041】プロピレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体樹脂としては、プロピレン・エチレンランダム共重合体樹脂、プロピレン・エチレンブロック共重合体樹脂、プロピレン・ブテン-1ランダム共重合体樹脂、プロピレ

ン・ブテン-1ブロック共重合体樹脂、プロピレン・エチレン・ブテン-1三元共重合体樹脂、プロピレン・エチレン・ジエン三元共重合体樹脂、プロピレン・ヘキセン-1ランダム共重合体樹脂、プロピレン・ヘキセン-1ブロック共重合体樹脂等がある。 $\alpha$ -オレフィンの量としては0.5~30重量%、好ましくは1~20重量%が剛性、物理強度、製造適性のバランスの点から好ましい。

【0042】プロピレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体樹脂における $\alpha$ -オレフィンは、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体の場合の $\alpha$ -オレフィンと同様である。

【0043】以上のようなポリオレフィン樹脂を重合させる際、ハロゲン化合物又は金属化合物を含む重合触媒を用いることが写真感光材料に対する悪影響の大きい重合触媒使用量を減少できるので好ましい。ハロゲン化合物及び/又は金属化合物を含む重合触媒の代表例としては、四塩化チタンとトリエチルアルミニウムを無水ヘキサン中で混合した時に得られる黒色の沈澱物のチーグラ-触媒、三塩化チタンとトリエチルアルミニウムを無水ヘキサン中で混合して得られる黒色の沈澱物のチーグラ-ナック触媒、第I,II,III族の各種金属の有機アルキル化合物と、第IV,V,VI,VII族の金属塩の組合せから成る立体規則性重合触媒、トリアルキルアルミニウムと三塩化チタン系の混合物からなるナック触媒、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系と酸化クロムの混合物から成るフィリップス触媒、マグネシウム化合物とハロゲン化チタンとの反応生成物および有機アルミニウムを成分とする触媒等がある。

【0044】特殊な例として、マグネシウムの酸素含有有機化合物とチタンの酸素含有有機化合物とアルミニウムハロゲン化合物との反応生成物である固体触媒成分と共触媒として有機アルミニウム化合物を使用した触媒等もある。

【0045】ポリオレフィン樹脂フィルム層には、滑剤、導電性物質、帯電防止剤及びブロッキング防止剤の少なくとも2種が含まれており、この滑剤、導電性物質、帯電防止剤及びブロッキング防止剤の少なくとも2種含むことにより、他の欠点を発生させることなくフィルム成形性、外観を優れたものにし、ブロッキング防止性、滑性、帯電防止性等が良好な包装材料とすることができる。

【0046】また、前記滑剤を含有させることにより、フィルム成形工程、ラミネート工程、製袋工程等で熱可塑性樹脂フィルム同士がブロッキングするのを防止すると共に熱可塑性樹脂フィルムのハンドリング適性や滑性を良好にしシワや筋の発生を防止できる。さらに熱可塑性樹脂フィルムと感光材料とが積み重ねられたりしてもブロッキングを発生することがなくまた包装袋等として写真感光材料と摩擦してもスリ傷やスタックマークが

発生しないようにできる。滑剤の添加により、樹脂の流動性を向上し、成形性を改善するとともに成形品の滑性を向上させることもできる。

【0047】滑剤の添加量は種類によって異なり、脂肪酸金属塩(後記の金属石けんと同一)等のように写真感光材料の写真性能維持を主目的とした滑性効果が小さい滑剤の場合は0.01~5重量%が好ましく、0.03~3重量%がより好ましく、0.05~1.5重量%が特に好ましく、0.07~1重量%が最も好ましい。添加量が0.01重量%未満であると、添加効果がなく、混練費用増となるだけである。添加量が5重量%を越えると、発泡や白煙やダイリップ筋が発生しやすくなったり、溶融樹脂と押し出し機のスクリュウとのスリップが発生しやすくなり、樹脂の吐出量が不安定になる。また、成形後の経時によりベトツキやブリードアウトが発生しやすくなり写真感光材料に悪影響を及ぼすようになる。さらにまた、経時ヒートシール強度が低下し、密封性や防湿性と酸素バリア性が悪化し感光材料用包装材料としては実用化困難である。

【0048】また、脂肪酸アミド系滑剤、ビス脂肪酸アミド系滑剤等のように滑性効果は大きい、ブリードアウトしやすく、写真感光材料に悪影響を与える滑剤の場合は、0.01~1重量%が好ましく、0.03~0.5重量%がより好ましく、0.05~0.3重量%が最も好ましい。添加量が0.01重量%未満であると、添加効果がなく、混練費用増となるだけである。添加量が1重量%を越えると、溶融樹脂と押し出し機のスクリュウとのスリップが発生しやすくなり、樹脂の吐出量が不安定になる。また、フィルム成形後の経時によりベトツキやブリードアウトが発生しやすくなる。さらにまたブリードアウトした滑剤が写真感光層に転写して現像阻害を発生させ現像ムラや発色ムラ等の品質故障が発生する。

【0049】本発明では、特開平6-317881号公報の5頁[0032]~6頁[0044]等に記載の各種の滑剤から使用目的に合わせて1種以上の滑剤を選択して用いることができる。

【0050】各種グレードのジメチルポリシロキサン及びその変性物(信越シリコーン、東レシリコーン)、特に各種シリコーンオイルが樹脂流動性向上、滑性向上等の効果を発揮させるだけでなく、遮光性物質と併用すると遮光性物質の分散性向上、樹脂を白濁させヘイズ(ASTM D-1003)を大きくさせる結果、着色力向上、遮光性向上等予想外の効果を発揮するので本発明で用いる滑剤として特に好ましい。

【0051】上記シリコーンオイルは、常温(25℃)における粘度が50~100,000センチストークスの範囲のものが好ましく、更に好ましくは5,000~30,000センチストークスの高粘度のものがよい。シリコーン及びシリコーン変性物の具体例としては、ポリメチルフェニルシロキサン、オレフィン変性シリコーン、

ン、アミド変性シリコーン、ポリジメチルシロキサン、アミノ変性シリコーン、カルボキシ変性シリコーン、 $\alpha$ メチルスチレン変性シリコーン、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールで変性したポリエーテル変性シリコーン、オレフィン/ポリエーテル変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、アルコール変性シリコーン等変性されたシロキサン結合を含有したシリコーンオイルである。該シリコーンオイル中、写真感光材料に悪影響を与えることが少なく、滑性効果の大きい、特に写真感光材料用包装材料に適用した場合に好ましいものはオレフィン変性シリコーン、アミド変性シリコーン、ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル変性シリコーン、オレフィン/ポリエーテル変性シリコーンである。該シリコーンオイルは、加熱状態での成形材料、例えば樹脂フィルムの摩擦係数を改良し、自動包装機による熱板シール中に生じる摺動抵抗を低下させ、皺の発生を防止することにより、美しい外観と高度な密封性と被包装体にたるみがない密着性とを有する性能を保持した樹脂フィルムを得る基礎をつくること出来る。又摺動による光沢の低下を防止して、美しいシール部を得ることが出来る。シリコーンオイルを併用した場合の本発明では、摺動ヒートシールをする場合、高温摩擦係数を1.4以下にすることが出来る。

【0052】シリコーンオイル添加の効果は、以下の通りである。

(1) 繊維状充填材、非繊維状遮光性物質、顔料と併用するだけでこれらの表面を被覆して分散性を向上させる。

(2) 樹脂の分散性を向上し、スクリュウのモーター負荷を小さくし、メルトフラクチャー発生を防止する。

(3) ブリードアウトして白粉状になる脂肪酸アミドを添加しなくとも滑性を十分確保できる。

(4) 加熱状態での成形材料の摩擦係数を小さくし、自動袋造性を向上し、ヒートシール時のシワ発生や摺動による光沢の低下を防止し、美しいシール部を得ることができる。

(5) 遮光性物質と併用すると、熱可塑性樹脂を白濁させ、ヘイズを大きくする結果、着色力を向上させ遮光能力を向上でき、物性を低下させる遮光性物質の添加量を減量しても遮性を確保できる。

【0053】前記導電性物質としては、導電性カーボン(導電性カーボンブラック、カーボンファイバー、黒鉛)があり導電性カーボンブラックとしては、例えば、アセチレンブラック、コンダクティブファーネスブラック(CF)、スーパーコンダクティブファーネスブラック(SCF)、エクストラコンダクティブファーネスブラック(XCF)、コンダクティブチャンネルブラック(CC)及び1500℃程度の高温で熱処理されたファーネスブラック又はチャンネルブラック等を挙げる事ができる。アセチレンブラックの具体例としてはデンカ

アセチレンブラック（電気化学株式会社製）、シャウニガンアセチレンブラック（シャウニガンケミカル株式会社製）等が、コンダクティブファーネスブラックの具体例としてはコンチネックスCF（コンチネタルカーボン株式会社製）、バルカンC（キャボット株式会社製）等が、スーパーコンダクティブファーネスブラックの具体例としてはコンチネックスSCF（コンチネタルカーボン株式会社製）、バルカンSC（キャボット株式会社製）等が、エクストラコンダクティブファーネスブラックの具体例としては旭HS-500（旭カーボン株式会社製）、バルカンXC-72（キャボット株式会社製）等が、コンダクティブチャンネルブラックとしてはコウラックスL（デグッサ株式会社製）等が例示され、導電性カーボンブラックとして市販されている物としては、三菱化成製の三菱導電性カーボンブラック（商品名：#3050、#3150、#3250、#3600、#3750、#3950）がある。また、ファーネスブラックの一種であるケッチェンブラックEC及びケッチェンブラックEC-600JD（ケッチェンブラックインターナショナル株式会社製）を用いることもできる。なお、これらのうちでは特にアセチレンブラックが不純物含有量が少ない上、発達した二次ストラクチャー構造を有することから導電性に優れており、本発明において特に好適に用いられる。更に、卓越した比表面積を有することから低充填量でも優れた導電性を示すケッチェンブラックECやケッチェンブラックEC-600JD等も好ましく使用できる。導電性カーボンブラックの添加量は、上記熱可塑性樹脂成分100重量部に対して3~100重量部、5~60重量部が好適であるが、特に10~50重量部が好ましく、15~40重量部とすることが最も好ましい。添加量が3重量部未満では所望の導電性を得ることができない場合があり、100重量部を越えるとフィルム成形品の物理強度や樹脂流動性及び成形性の低下を生じる場合がある。

【0054】本発明の遮光性樹脂フィルム層に導電性を付与して写真感光材料にスタチックマークが発生しないようにしたり、ユーザーにショックを与えないようにするためには、これらの導電性カーボンブラックを含有さ\*

ケッチェンブラックECを10重量%含有したポリオレフィン樹脂フィルム

$7.6 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$

ケッチェンブラックEC600JDを10重量%含有したポリオレフィン樹脂フィルム

$1.2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$

アセチレンブラックを10重量%含有したポリオレフィン樹脂フィルム

$3.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$

バルカンXC-72を10重量%含有したポリオレフィン樹脂フィルム

$2.8 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$

【0058】このポリオレフィン樹脂フィルムは導電性、写真性、フィルム成形性、ヒートシール適性等が優れていた。

【0059】上記低密度ホモポリエチレン樹脂の代わり※50

\*せて、体積固有抵抗値（20℃、60%RHで測定）が $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下にすることが好ましく、 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがより好ましく、 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが特に好ましく、 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが最も好ましい。体積固有抵抗値（20℃、60%RHで測定）が、 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ を越えると、十分な帯電防止性を確保することが困難になり、写真感光材料にスタチックマーク等が発生しやすくなる。

10 【0055】この体積固有抵抗値は、物質の電気抵抗の一種で、試料内部が示す電気抵抗である。すなわち、体積抵抗を単位体積当りに換算した値であり、JIS K 6911に規定されている。

【0056】代表的な実施例を示すと、MFRが4.0g/10分、密度が0.905g/cm<sup>3</sup>のメタロセン触媒を用いて気相法で製造した超低密度L-LDPE樹脂であるエチレン-ヘキセン-1ランダム共重合体樹脂20重量%と、X線回折法により測定した結晶化度が15%のエチレン-プロピレン共重合体樹脂20重量%と、結晶化度67%のMFR(ASTM D 1238のE条件)が2.5g/10分、密度が0.925g/cm<sup>3</sup>の低密度ホモポリエチレン樹脂41.8重量%と、帯電防止剤マスターバッチの花王KK製「エレストマスターL-L-10」（商品名）2重量%、滑剤としてステアリン酸カルシウム0.1重量%、ビス脂肪酸アミド0.05重量%、酸化防止剤としてヒンダードフェノール系酸化防止剤（チバガイギー社の商品名「Ireganox 1010」）0.05重量%、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす揮発性ガス（シアン化水素、アルデヒド、硫黄等）吸着物質兼ブロッキング防止剤であるA型ゼオライト1重量%、及び下記の導電性カーボンブラック10重量%を含有する樹脂組成物からなる厚さ50μmの導電性のポリオレフィン樹脂フィルムである。

【0057】導電性カーボンブラック15重量%として下記のカーボンブラックを用いた時の体積固有抵抗値は以下の通りであった（導電性カーボンブラックの他は同一）。

※に、高密度ホモポリエチレン樹脂、エチレン-αオレフィン共重合体樹脂、プロピレン-αオレフィン共重合体樹脂、ホモポリプロピレン樹脂、酸変性ポリオレフィン樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体樹脂、エチレン-



アクリル酸エチル共重合体樹脂、エチレン・アクリル酸メチル共重合体樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体樹脂の少なくとも1種を含むポリオレフィン樹脂を使用した時にも略同様の好ましい特性を有するポリオレフィン樹脂フィルムが得られた。

【0060】導電性物質としては、その他塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、アルミン酸ソーダ、リン酸ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸ナトリウム等の無機塩及び蟻酸カリウム、臭酸ナトリウム等の有機酸塩、脂肪酸金属塩(石けん)、リン酸塩、カルボン酸塩等の界面活性剤、4級アンモニウム塩、ポリアクリル酸塩、スチレン-マレイン酸共重合体樹脂の塩、ポリスチレンスルホン酸塩等の高分子電解質、シリカ、アルミナ、モンモリロナイト等の無機導電性物質、界面活性剤、アルキルアミン誘導体、金属表面被覆顔料、金属粉末、炭素繊維、金属繊維、導電性無機顔料、導電性繊維状物質(繊維やウイスキー等)、金属フィラー等がある。

【0061】以上のような導電性物質を含むことにより、帯電防止性向上、滑性向上、滑剤のブリードアウト抑制、防滴性向上、遮光性物質や添加剤の混練性向上、樹脂組成物の流動性向上、ブロッキング防止を図ることができる。

【0062】上記導電性物質の中で、DBP吸油量が $100\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 以上、pHが5.5~9.5、灰分が1.0%以下のカーボンブラックが好ましい。

【0063】上記導電性繊維状物質は、炭素繊維、アルミナ繊維、ニッケル繊維、表面金属化(A1コート、Niコート、Agコート等)繊維等の他に、タングステンウイスキー、ニッケルウイスキー、クロムウイスキー、鉄ウイスキー、銅ウイスキー、アルミナウイスキー、チタン酸カリウムウイスキー、炭化ケイ素ウイスキー、窒化ケイ素ウイスキー等のウイスキー(微小繊維状単結晶物)がある。特に好ましいのは、炭素繊維と表面金属化処理繊維とチタン酸カリウムウイスキー(代表例は大塚化学のテイスモ)である。

【0064】金属フィラーとしては、前記遮光性物質の説明において記載したアルミニウム、亜鉛、錫、鉄、銅、ニッケル、銀、ステンレス、鉛等の金属粉、アルミニウム、亜鉛、銅、ニッケル、銀、ステンレス等の金属フレークの他、アルミニウム、亜鉛、鉄、銅、ニッケル等の金属リボンがある。また、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{MnO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等の結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子がある。

【0065】前記界面活性剤系帯電防止剤について説明する。

【0066】非イオン界面活性剤系帯電防止剤の代表例を以下に示す。ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソ

ルピタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪族アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪族アミン、ソルピタンモノ脂肪酸エステル、脂肪酸ペンタエリスリット、脂肪アルコールのエチレンオキサイド付加物、脂肪酸のエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミノまたは脂肪酸アミドのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物、アルキルナフトールのエチレンオキサイド付加物、多価アルコールの部分的脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アルキルアミン、N-2-ヒドロキシエチル-N-2ヒドロキシアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、アルキルジエタノールアミド、アルキルジエタノールアミンやヒドロキシアルキルモノエタノールアミン等のアルキルアミン誘導体、その他特公昭63-26697号公報120頁記載の各種非イオン帯電防止剤等。

【0067】アニオン界面活性剤系帯電防止剤の代表例を以下に示す。リシノレイン酸硫酸エステルソーダ塩、各種脂肪酸金属塩、シリノレイン酸エステル硫酸エステルソーダ塩、硫酸化オレイン酸エチルアニリン、オレフィンの硫酸エステル塩類、オレイルアルコール硫酸エステルソーダ塩、アルキル硫酸エステル塩、脂肪酸エチルスルホン酸塩、アルキルサルフェート、アルキルホスフェート、アルキルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、コハク酸エステルスルホン酸塩、リン酸エステル塩等。

【0068】陽イオン界面活性剤系帯電防止剤の代表例を以下に示す。第1級アミン塩、第3級アミン塩、第4級アンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩、ヒリジン誘導体等。

【0069】両性界面活性剤系帯電防止剤の代表例を以下に示す。カルボン酸誘導体、イミダゾリン誘導体、アルキルペタインやアルキルイミダゾリウムペタイン等のペタイン誘導体等。

【0070】界面活性剤系帯電防止剤の添加量は、0.01~5.0重量%が好ましく、0.05~3.0重量%がより好ましく、0.1~1.5重量%が最も好ましい。添加量が0.01重量%未満では、界面活性剤系帯電防止剤の前記のような各種の添加効果を発揮できず、混練経費増になるだけである。また、添加量が5.0重量%を越えると、発泡やピンホールが発生しやすくなり、熔融樹脂と押し出し機のスクリュウとのスリップが発生しやすくなり、樹脂の吐出量が不安定になり、フィルムの厚さ変動が大きくなる。また、ブリードアウト量が多く

なりベトツキやブロッキングが発生しやすくなり、実用化が困難になる。

【0071】前記界面活性剤系帯電防止剤を添加することにより、防滴性、フィルム成形性等導電性物質の分散性を良好し、スタック故障の発生を防止できる。アルミニウム粉末（アルミニウム粉末及びアルミニウムペーストを含む）は鱗片状をしているのでミクログリットの発生が少ないので、遮光能力や物理強度は優れているが、ミクログリットの発生しやすい球状又は粉末状のカーボンブラック、ホワイトカーボン、チタン黄、酸化チタン、リトボン、超微細型炭酸カルシウムと併用するとすべての顔料の分散性が良好になり、帯電防止性、遮光能力、物理強度も優れるので特に好ましい。この場合、鱗片状顔料の添加量を球状又は粉末状の顔料より多くすることが好ましい。また、遮光性物質の分散不良等を防止することができる。

【0072】その他、「便覧 ゴム・プラスチック配合薬品 改定第2版」（KKラバーダイジェスト社発行）の381～388頁に記載されている帯電防止剤や「増補帯電防止剤—高分子の表面改質—」（KK幸書房昭和47年3月25日発行）の64～104頁及び236～266頁に記載されている帯電防止剤や「別冊化学工業プラスチック添加剤データ集」（KK化学工業社昭和43年10月1日発行）の117～153頁記載の帯電防止剤から写真感光材料に悪影響を及ぼさない種類と添加量を選択して用いることが帯電によりスタックマークを写真感光材料に発生させやすい熱可塑性樹脂のみから構成される感材料用包装材料にとっては好ましい。

【0073】写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼさないように種類や添加量を調節したり他の添加剤との組み合わせにより公知の各種の帯電防止剤を本発明では用いることができる。例えばプラスチック・データ・ハンドブック（KK工業調査会発行）の776～778ページに開示された各種の帯電防止剤やプラスチックデータ集（KK化学工業社発行）の123～151ページに開示された各種の帯電防止剤や帯電防止剤—高分子の表面改質—（KK華書房、昭和47年3月25日増補版発行）に開示された各種帯電防止剤等である。

【0074】以上の帯電防止剤の中で写真性及び人身に与える悪影響が小さく、スタックマーク防止効果が大いので、非イオン（ノニオン）系帯電防止剤が特に好ましい。

【0075】前記ブロッキング防止剤を含有させることにより、ブロッキングを防止、スタックマーク発生を防止、擦り傷発生を防止、写真感光材料と写真感光材料用包装材料との接着を防止することができる。

【0076】ブロッキング防止剤の添加量は、0.01～5.0重量%が好ましく、0.02～4.0重量%がより好ましく、0.03～3.0重量%が特に好ましく、0.04～2.0重量%が最も好ましい。

【0077】添加量が0.01重量%未満では、ブロッキング防止効果が小さく、混練経費増となるだけである。また、添加量が5.0重量%を超えると、ブツの発生が多くなり、写真感光材料に圧力破りや擦り傷を発生させたり、フィルムの物理強度やヒートシール性を低下させる。

【0078】ブロッキング防止剤としては、シリカ（天然及び合成シリカを含む）、ゼオライト（天然ゼオライトと合成ゼオライト（A, N-A, X, Y, hyadroxysodalite, ZK-5, B, R, D, T, L, hydroxycancrinite, W. Zeolite等）の各種の型のゼオライト等）がある、炭酸カルシウム、タルク（ケイ酸マグネシウム）、ケイ酸アルミニウム、カルシウムシリケート、脂肪酸アミド系滑剤、高級脂肪酸ポリビニルエステル、n-オクタデシルウレア、N,N'-ジオレイルオキサアミド、N-エタノールステアリン酸アミド、ジカルボン酸エステルアミド等があり、この中で各種ゼオライトと各種シリカがブロッキング防止効果が大きく、かつ写真性に悪影響を及ぼさないのが好ましい。

【0079】上記シリカは、平均粒子径が0.3～20μmのものが好ましく、0.5～15μmのものがより好ましい。平均粒子径が0.3μm未満では、凝集性が強くブツが多発し、ブロッキング防止効果も小さい。また、平均粒子径が20μmを超えると、フィルム表面にシリカがでてフィルム表面がざらつくだけでなく写真感光材料に圧力かぶりや擦り傷などが発生し易くなる。

【0080】ポリオレフィン樹脂フィルム層に、酸化防止剤を含有させることができる。酸化防止剤を含有させることにより、熱可塑性樹脂や脂肪酸、滑剤、有機造核剤、界面活性剤等の添加剤の熱劣化や熱分解を防止し、熱可塑性樹脂組成物の流動性が著しく変化したり、ブツが発生するのを防止できる。さらに写真感光材料に悪影響を及ぼす熱分解物質（アルデヒド等）の発生を防止することができる。熱分解物質（アルデヒド等）を写真感光材料に悪影響を及ぼさない量に減少安定化させたり、反応安定化させたり又は吸着安定化させる公知の各種化合物（例えば、ヒダントイン化合物、ヒドラジン化合物、尿素化合物）を添加することが好ましい。写真感光材料用包装材料中のアセチルアセトン法で測定したホルムアルデヒドの量は500PPM以下、好ましくは300PPM以下、特に好ましくは150PPM以下、最も好ましくは75PPM以下にすることにより写真性を良好に維持できる。

【0081】酸化防止物質の添加量は、0.001～1.5重量%であり、0.005～0.7重量%が好ましく、0.01～0.45重量%がより好ましい。添加量が0.001重量%未満であると、添加効果がなく混練経費増になるだけであり、添加量が1重量%を超えると、酸化、還元作用を利用する写真感光材料の写真性に悪影

響を及ぼすとともに成形成品表面にブリードアウトして外観を悪化させる。

【0082】本発明に使用される酸化防止剤の代表例を以下に示す。

(イ) フェノール系酸化防止剤 (tはtertの略号である)

ビタミンE (トコフェロール)、トコフェロール類二量体 ( $\alpha$ -トコフェロール、 $\beta$ -トコフェロール、5・7-ジメチルトコロール等)、6-*t*-ブチル-3-メチルフェニル誘導体、2・6-ジ-*t*-ブチル-P-クレゾール、2・6-ジ-*t*-ブチル-フェノール、2・6-ジ-*t*-ブチル- $\alpha$ -ジメチルアミノ-p-クレゾール、2・6-ジ-*t*-ブチル-p-エチルフェノール、2・2'-メチレンビス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4・4'-ブチリデンビス(6-*t*-ブチル-m-クレゾール)、4・4'-チオビス(6-*t*-ブチル-m-クレゾール)、4・4'-ジヒドロキシジフェニルシクロヘキサン、ブチル化ヒドロキシアニソール、アルキル化ビスフェノール、スチレン化フェノール、2・6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2・6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、*n*-オクタデシル-3-(3'・5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2・2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4・4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)、4・4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4・4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、ステアシル- $\beta$ (3・5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1・1・3-トリス(2-メチル-4ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1・3・5-トリメチル-2・4・6-トリス(3・5-ジ-*t*-ブチル-4ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス〔メチレン-3(3・5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン等

【0083】(ロ) ケトンアミン縮合系酸化防止剤  
6-エトキシ-2・2・4-トリメチル-1・2-ジヒドロキノリン、2・2・4-トリメチル-1・2-ジヒドロキノリンの重合体、トリメチルジヒドロキノリン誘導体等

【0084】(ハ) アリルアミン系酸化防止剤  
フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、*N*-フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、*N*-フェニル-*N'*-イソピロピル-P-フェニレンジアミン、*N*・*N'*-ジフェニル-P-フェニレンジアミン、*N*・*N'*-ジ- $\beta$ -ナフチル-P-フェニレンジアミン、*N*-(3'-ヒドロキシブチリデン)-1-ナフチルアミン等

【0085】(ニ) イミダゾール系酸化防止剤  
2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベン

ゾイミダゾール等

【0086】(ホ) ホスファイト系酸化防止剤  
アルキル化アリルホスファイト、トリス(モノ及び/又はジノニルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2・6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、ジフェニルイソデシルフォスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、 $\beta$ -ヒン酸ソーダ、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト、2・2-メチレンビス(4・6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、トリス(2・4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルフォスファイト等

【0087】(ヘ) チオ尿素系酸化防止剤  
チオ尿素誘導体、1・3-ビス(ジメチルアミノプロピル)-2-チオ尿素等

【0088】(ト) その他空気酸化に有用な酸化防止剤  
チオジプロピオン酸ジラウリル等

【0089】本発明に最も好ましいヒンダードフェノール系酸化防止剤の代表例を以下に示す。1,3,5-トリメチル2,4,6-トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス〔メチレン-3-(3'・5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、オクタデシル-3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナメート、2,2',2'-トリス〔(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ〕エチルイソシアヌレート、1,3,5-トリス(4-*tert*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジ-メチルベンジル)イソシアヌレート、テトラキス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジ- $\beta$ -ヒン酸エステル、4,4'-チオビス-(6-*tert*-ブチル-O-クレゾール)、2,2'-チオビス-(6-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール)、トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*tert*-ブチルフェニル)ブタン、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス-(2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、4-ヒドロキシ-メチル-2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*tert*-4-*n*-ブチルフェノール、2,6-ビス(2'-ハイドロキシ-3'-*tert*-ブチル-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、4,4'-メチレンビス-(6-*tert*-ブチル-O-クレゾール)、4,4'-ブチリデンビス(6-*tert*-ブチル-m-クレゾール)、3,9-ビス〔1,1-ジメチル-2-( $\beta$ -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)エチル〕2,4・8,10-テトラオキサ

10

20

30

40

50

スピロ〔5,5〕ウンデカンなどがあげられる。これらの中でも融点が100℃以上、特に120℃以上のものが好ましい。また、燐系酸化防止剤と併用することが効果的である。さらにまた、燐系酸化防止剤の少なくとも1種と、ヒンダードフェノール系酸化防止剤の少なくとも1種と、ヒドロタルサイト類化合物の少なくとも1種の合計3種以上を併用することが特に好ましい。

【0090】燐系酸化防止剤の少なくとも1種を含む場合、熱分解によって発生する亜燐酸が写真感光材料の写真性に悪影響を大きく及ぼし、カブリを発生させるので亜燐酸を中和させるヒドロタルサイト類化合物を0.01~5.0重量%、特に0.05~3.0重量%併用することが好ましい。

【0091】上記ビタミンE（トコフェロール）、トコフェロール類二量体は、優れた酸化防止作用の他に、フィルム成形品を黄色に着色させてカーボンブラック等の遮光性物質と併用すると遮光能力をカーボンブラック等の遮光性物質単独添加の場合より10%以上向上させ、かつ、分散性も向上させるので遮光性物質の添加量を10%以上減少させても同等の遮光性を有することができる。この結果写真性の悪化防止、物理強度向上、外觀向上、材料費減少等各種の効果が発揮されるので本発明の写真感光材料用包装材料の酸化防止剤として最も好ましい。

【0092】特に好ましい酸化防止剤はフェノール系の酸化防止剤であり、市販品としてはチバガイギー社のイルガノックス各種と住友化学（株）のSumilizer BHT, Sumilizer BH-76, Sumilizer WX-R, Sumilizer BP-101等である。また、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（BHT）、低揮発性の高分子量フェノール型酸化防止剤（商品名：Ireganox 1010, Ireganox 1076, Topanol CA, Iono x 330等）がある。これらのフェノール系酸化防止剤は、燐系酸化防止剤（ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、ビス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールホスファイト、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオプロピオネート、テトラキス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）4,4'-ジフェニレンジ-ホスホナイト、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、ジアルキルホスフェート等）の1種以上、特に2種以上を併用するのが相剋効果を発揮するので効果的である。

【0093】特に遊離基連鎖停止剤の代表例である融点が100℃以上、好ましくは120℃以上の前記ヒンダードフェノール系酸化防止剤の少なくとも1種と、過酸化分解剤である燐系酸化防止剤の少なくとも1種とを併用して用いることが写真性を悪化させずに樹脂や添加剤の熱劣化防止効果を高めることができるので好まし

い。最も好ましくは、燐系酸化防止剤の1以上と、ヒンダードフェノール系酸化防止剤の1以上の2種の合計0.001~1.5重量%と、燐系酸化防止剤の熱分解によって発生する亜燐酸の中和剤としての働きをして写真感光材料のカブリ防止の働きをするヒドロタルサイト類化合物0.01~5.0重量%の3種を少なくとも併用する。

【0094】写真感光材料の写真性への悪影響が少なく、樹脂熔融温度（130~400℃）でも熱分解が少なく、経時によるブリードアウトも少ない等多くの優れた特性を有する点から本発明で特に好ましい酸化防止剤は、分子量が200以上、好ましくは300以上、特に好ましくは400以上、最も好ましくは500以上のヒンダードフェノール系酸化防止剤である。

【0095】本発明の写真感光材料用包装材料に含有させるのに最も好ましい酸化防止剤はテトラキス〔メチレン-3（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネートとトリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイトである。

【0096】前記ポリオレフィン樹脂フィルム層は、リップ間隙（リップクリアランス）が0.5~3.0mm、好ましくは0.6~2.8mm、より好ましくは0.7~2.6mm、特に好ましくは0.8~2.5mmのリングダイスを用い、ドロ-比が3~100、好ましくは5~80、より好ましくは7~60、特に好ましくは10~50で成形したインフレーションフィルムである。フィルム厚さは10~250μm、好ましくは15~220μm、より好ましくは20~200μm、特に好ましくは25~150μmである。

【0097】リップ間隙が0.5mm未満であると、吐出圧が大きくなり、メルトフラクチャーが発生しやすくなり、生産性が悪く好ましくない。また、リップ間隙が3.0mmを越えると、フィルム厚さのパラツキが大きくなり、ドロ-比が大きくなり縦方向の分子配向が大きくなりすぎ、縦方向に割れやすくなり好ましくない。

【0098】ドロ-比が3未満であると、生産性が悪く高価になり、吐出圧が大きくなり、メルトフラクチャーが発生しやすくなり好ましくない。また、ドロ-比が100を越えると、フィルム厚さのパラツキが大きくなり、また縦方向の分子配向が大きくなりすぎ、縦方向に割れやすくなり好ましくない。

【0099】フィルム厚さが10μm未満であると、必要特性を確保することができなくなるだけでなく、製造も困難になる。また、フィルム厚さが250μmを越えると、単層でも必要特性以上の特性となったり、高価になり経済的でない。製造も困難になる。

【0100】前記蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルム層は、縦方向のヤング率が60kg/mm<sup>2</sup>以上の熱可塑

性樹脂フィルム層に、防湿・酸素バリア性の蒸着膜が加工されたものである。

【0101】この熱可塑性樹脂フィルム層に用いられる熱可塑性樹脂としては、上述した各種ポリオレフィン系樹脂、芳香族ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリアクリレート系樹脂、スチレンと合成ゴムの共重合体樹脂、ポリスチレン系樹脂と合成ゴム（熱可塑性樹脂エラストマーを含む）のブレンド樹脂、アクリルニトリル・ブタジエン・スチレン三元共重合体樹脂、

ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステル系液晶樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、部分ケン化ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブテンテレフタレート樹脂、変性ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアクリルニトリル樹脂、メチルペンテン系樹脂等がある。

【0102】熱可塑性樹脂フィルム層は、上述した樹脂の中でもポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、メチルペンテン系樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物樹脂、ポリビニルアルコール樹脂の少なくとも1種を主成分として形成されていることが好ましく、特に、これらの樹脂フィルムで一軸又は二軸延伸されたものが好ましい。

【0103】熱可塑性樹脂フィルム層は、上述したような樹脂で形成されるが、1層であっても、2層以上の多層構造であってもよい。また、2層以上とした場合は、各フィルム層を異なる樹脂組成物で形成してもよい。

【0104】熱可塑性樹脂フィルム層の厚さは、5~150 $\mu\text{m}$ が好ましく、6~130 $\mu\text{m}$ がより好ましく、7~120 $\mu\text{m}$ が特に好ましく、8~100 $\mu\text{m}$ が最も好ましい。熱可塑性樹脂フィルム層の厚さが5 $\mu\text{m}$ 未満であると、十分な物理強度を有することができず、ピンホール等が発生する場合があります、150 $\mu\text{m}$ を越えると、柔軟性に問題がある。

【0105】この熱可塑性樹脂フィルム層は、縦方向のヤング率が60kg/mm以上であり、好ましくは70kg/mm以上であり、より好ましくは80kg/mm以上であり、最も好ましくは90kg/mm以上である。縦ヤング率が60kg/mm未満であれば、十分な強度を維持することができず、ピンホール等が発生する場合があります。

【0106】熱可塑性樹脂フィルム層として特に好ましい代表例は、縦方向の破断強度（JIS K 6782）が5kg/mm<sup>2</sup>以上、好ましくは7kg/mm<sup>2</sup>以上、縦方向と横方向のヤング率（ASTM D 882-75D）の和が100kg/mm<sup>2</sup>以上、好ましくは150kg/mm<sup>2</sup>以上、縦方向に1.5~9倍、好ましくは2~7倍、横方向に1.5~9倍、好ましくは2~7倍に二軸延伸した、面倍率（縦方向延伸倍率×横方向延伸倍

率）が4~80倍、好ましくは8~70倍のHDPE樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、EVOH系樹脂、アクリロニトリル系樹脂の少なくとも1種を主成分とする熱可塑性樹脂フィルムである。印刷適性や筆記性を向上させたフィラーを含有させた空洞や多孔質層を有する合成紙が特に好ましい。

【0107】熱可塑性樹脂フィルム層に加工される防湿・酸素バリア性の蒸着膜は、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化イソジウム、酸化マグネシウムの少なくとも1種、好ましくは2種から形成される。最も好ましいのは酸化珪素と酸化アルミニウムの少なくとも2種を混合した蒸着膜である。

【0108】この防湿・酸素バリア性の蒸着膜の厚さは、50~3,000Åであることが好ましく、100~2,500Åであることがより好ましく、200~2,000Åであることが最も好ましい。厚さが50Å未満であると、防湿性及び酸素バリア性を十分に確保できない場合があり、厚さが3,000Åを越えると、熱可塑性樹脂フィルム層の熱劣化や熱変形が大きくなり物理強度、外観が悪化するだけでなく、生産性が低下し高価になる。

【0109】蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルム層の防湿性は、水蒸気透過率（JIS Z 0208の条件Bに準じて測定）が、10g/m<sup>2</sup>・24時間・1気圧以下が好ましく、7g/m<sup>2</sup>・24時間・1気圧以下がより好ましく、5g/m<sup>2</sup>・24時間・1気圧以下が特に好ましく、3g/m<sup>2</sup>・24時間・1気圧以下が最も好ましい。

【0110】蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルム層の酸素バリア性は、酸素透過率（JIS K 7126の20℃、0%RHで測定）が、60cc/m<sup>2</sup>・24時間・1気圧以下が好ましく、50cc/m<sup>2</sup>・24時間・1気圧以下がより好ましく、40cc/m<sup>2</sup>・24時間・1気圧以下が最も好ましい。

【0111】前記ポリオレフィン樹脂フィルム層及び熱可塑性樹脂フィルム層には、遮光性物質を含有させることができる。

【0112】遮光性物質について説明する。

(1) 無機化合物

A. 酸化物…シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化鉄（鉄黒）、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アンチモン、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、酸化ベリリウム、軽石、軽石バルーン、アルミナ繊維等

B. 水酸化物…水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム等

C. 炭酸塩…炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、ドーソナイト等

D. (亜)硫酸塩…硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸カルシウム等

E. ケイ酸塩…タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスバルーン、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト等

F. 炭素…カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、炭素中空球等

G. その他…鉄粉、銅粉、鉛粉、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、黄銅繊維、チタン酸カリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウム、アルミニウムペースト、タルク等

【0113】(2) 有機化合物

木粉(松、樫、ノコギリクズなど)、殻繊維(アーモンド、ピーナッツ、モミ殻など)、木綿、ジュート、紙細片、非木材繊維(ワラ、ケナフ、竹、エスパルト、バガス、モロヘイヤ、煙火など)セロハン片、ナイロン繊維、ポリプロピレン繊維、デンパン(変性デンパン、表面処理デンパンも含む)、芳香族ポリアミド繊維等

【0114】これらの遮光性物質の中で、写真性に悪影響を及ぼすことが少なく、150℃以上でも熱に安定で不透明化する無機化合物が好ましく、特に、耐熱性、耐光性が優れ比較的の不活性な物質である、黒色の光吸収性のカーボンブラックと窒化チタンとグラファイト及び鉄黒が好ましい。

【0115】カーボンブラックの原料による分類例をあげるとガスブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アントラセンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンカーボンブラック、サーマルブラック、ランプブラック、油煙、松煙、アニマルブラック、ベジタブルブラック等がある。

【0116】好ましいカーボンブラックの市販品の代表例としては、例えば三菱化成製のカーボンブラック#20(B)、#30(B)、#33(B)、#40(B)、#41(B)、#44(B)、#45(B)、#50、#55、#100、#600、#950、#1000、#2200(B)、#2400(B)、#4000、#4010、MA7、MA8、MA11、MA100、MA100R、MA220、MA230、三菱導電性カーボンブラックとして#3050、#3150、#3250、#3600、#3750、#3950等が挙げられる。

【0117】さらに、昭和キャボット製のN110、N134、N219、N220、N234、N326、N330、N330T、N339、N351、N550、MAF、SRF等が挙げられる。

【0118】海外の製品としては、例えばキャボット社のBlack Pearls L、2、46、70、71、74、80、81、130、280、430、460、480、607、800、880、900、1000、1100、1300、1400等、Regal 99、250、300、330、400、415、660、991、SRF-S等、Vulcan 3、6、P、XC-72

等、Sterling 10、SO、V、S、FT-F、F、MT-FF等が挙げられる。

【0119】さらにアシュランドケミカル社のUnited R、BB、15、102、3001、3004、3006、3007、3008、3009、3011、3012、XC-3016、XC-3017、3020等が挙げられる。さらにまた、コロンビア・ケミカル社のConductex 975、SC、Raven C、H20、410、420、430、450、460、500、520、760、790、850、890、1000、1040、1060、1170、1190、1200、1250、1255、2000、2500、3500、5000、5250、5750、7000等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0120】これら各種のカーボンブラック中で、天然ガスまたはガス状ないし蒸気状の炭化水素のガス炎を不完全燃焼させながらチャンネル鋼の背面に接触させ、カーボンブラックを析出させることにより製造するチャンネルブラックは、着色力は大さいが写真性が悪く、製造中大気を汚染するので本発明では好ましくない。本発明で好ましいカーボンブラックは、アセチレンブラックと、天然ガス、炭化水素油またはこれらの混合物を1200℃~1700℃の炉内で連続的に部分燃焼させるか、または加熱分解することにより製造するファーネスブラックである。

【0121】本発明では遮光性、コスト、物性向上の目的ではファーネスカーボンブラックが好ましく、高価であるが帯電防止効果を有する遮光性物質としては各社の各種導電性カーボンブラックとアセチレンカーボンブラック、変性副生カーボンブラックであるケッチェンカーボンブラックが好ましい。特に高感度(ISO感度400以上)写真感光材料用としては硫黄含有量が0.1%以下のアセチレンブラックと、1250℃~1600℃の炉内で製造したファーネスカーボンブラックが好ましい。

【0122】帯電防止効果を有する遮光性物質は、平均粒子径が12~50mμ、DBP吸油量が100ml/100g以上の各種カーボンブラック、具体的には各種導電性カーボンブラック(具体例としては、コンダクティブファーネスブラックのコンチネックスCF、バルカンC等、スーパーコンダクティブファーネスブラックのコンチネックスSCF、バルカンSC等、エクストラコンダクティブファーネスブラックの旭HS-500、バルカンXC-72等、コンダクティブチャンネルブラックのコウラックスL等、三菱化成KK製の三菱導電性カーボンブラック#3050、#3150、#3250、#3600、#3750、#3950等)、アセチレンカーボンブラック(電化アセチレンブラック、シャウニガンアセチレンブラック等)、ケッチェンカーボンブラック(EC及びEC-600JD等)、炭素繊維、金属織

維、Alドープ、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、金属被覆繊維、導電物質含有繊維、金属粉末、グラファイト、各種金属塩、金属吸着繊維、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリジアセチレン、ポリパラフェニレン、黒鉛粉末等である。帯電防止剤に関しては、前記各種界面活性剤を用いることができる。

【0123】体積固有抵抗値(20℃、60%RHの恒温恒湿室で測定)は、MFRが0.3g/10分、密度が0.958g/cm<sup>3</sup>の高密度ポリエチレン樹脂100重量部に対してケッチェンブラックECを10重量部添加したフィルムでは2×10<sup>2</sup>Ω・cm、ケッチェンブラックEC600JDを10重量部添加したフィルムでは6×10<sup>1</sup>Ω・cm、アセチレンブラックを10重量部添加したフィルムでは3.1×10<sup>6</sup>Ω・cm、バルカ\*

原料油名	原料油中の硫黄分
クレオソート油 {石炭系原料}	0.3~0.6%
エチレンボトム油 {ナフサ原料 (石油系原料)}	0.05~0.1%
エチレンボトム油 {軽油原料 (石油系原料)}	0.2~1.5%
流動接触分解残渣油 {石油系原料}	0.2~4.0%

【0126】従って、原料油としてはクレオソート油と石油を原料とするエチレンボトム油が好ましく、硫黄分が0.05~0.1%であるナフサを原料とするエチレンボトム油を原料として製造したカーボンブラックは、カーボンブラック中の硫黄含有量を0.1重量%以下にすることができるので最も好ましい。製造方法としては、上記原料を用いて1200℃~1700℃、好ましくは1250℃~1600℃の炉内で製造したファーンエスカーボンブラックが好ましい。このエチレンボトム油を原料として製造したカーボンブラックは、ポリオレフィン樹脂フィルム層や熱可塑性樹脂フィルム層に添加する場合、物理強度と遮光性と帯電防止性を確保するため添加量は0.1~60重量%、0.3~40重量%が好ましく、0.5~20重量%がより好ましく、1.0~20重量%が特に好ましくは、1.0~10重量%が最も好ましい。

【0127】特に、写真感光材料の写真性に直接悪影響を与えることが判明した遊離硫黄 (free sulphur) 含有量 (定量は、JIS K 6350に準ずる) が100ppm以下、好ましくは50ppm以下、特に好ましくは20ppm以下、最も好ましくは10ppm以下のカーボンブラックを使用する。この遊離硫黄含有量が少ない点からも、本発明ではナフサを原料とするエチレンボトム油を用いて1250℃~1600℃の炉内で連続的に部分燃焼させるか、または加熱分解することにより、製造したファーンエスカーボンブラックが最も好ましい。

【0128】また、カーボンブラックを硫酸存在下にて還流し、発生したシアン化水素を0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液でトラップした後、4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光分析法で定量し、このシアン化水素※50

\*ンXC-72を10重量部添加したフィルムでは1.6×10<sup>6</sup>Ω・cmであった。必要により前者の着色用カーボンブラックと後者の導電性カーボンブラックを必要特性に従って適当な比率でミックスすることも好ましい。

【0124】写真感光材料の写真性に悪影響を与えないようにするためには、さらにカーボンブラック中の硫黄含有量 (ASTM D-1619測定法による) は0.6重量%以下、特に好ましくは0.3重量%以下、最も好ましくは0.1重量%以下の任意の含有量とするのがよい。

【0125】このためには原料の選択が重要であり、例えば、上記硫黄分について説明すると下記のようになる。

20※量をカーボンブラック重量に対する重量%で換算する4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光分析法によるシアン化水素含有量は0.01重量%以下、特に好ましくは0.005重量%以下、最も好ましくは0.001重量%以下の任意の含有量とするのがよい。さらに、ヨード法によるアルデヒド化合物含有量は0.1重量%以下、特に好ましくは0.05重量%以下、最も好ましくは0.01重量%以下の含有量のカーボンブラックとするのがよい。これらの物質は少量でも写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼすので注意が必要である。

30【0129】特に高感度 (ISO感度400以上) 写真感光材料用としては、分散性が良好で帯電防止効果も大きい硫黄含有量が0.1%以下のアセチレンブラックが好ましい。必要によりアセチレンブラック、ファーンエスカーボンブラック及びケッチェンカーボンブラックの2種以上を必要特性に従ってミックスすることも好ましい。遮光性物質を配合する形態を大別すると下記のようになる。

- 40【0130】(1) 均一着色ベレット状 (カラーコンパウンドと言われる最も一般的に用いられているもの)  
 (2) 分散性粉末状 (ドライカラーとも呼ばれる、種々の表面処理剤で処理し、さらに分散助剤を加えて微粒子状に粉碎した粉末状のもの)  
 (3) ペースト状 (可塑剤等を分散させたもの)  
 (4) 液状 (リキッドカラーとも呼ばれる界面活性剤等に分散した液状のもの)  
 (5) マスターバッチベレット状 (遮光性物質を着色しようとするプラスチック中に高濃度に分散したもの)  
 (6) 潤性粒粉末状 (遮光性物質をプラスチック中に高濃度に分散させたのち、粒粉末状に加工したもの)  
 (7) 乾燥粉末状 (普通の無処理の乾燥粉末状のもの)

【0131】遮光性物質を熱可塑性樹脂に配合する形態は上記のように種々あるが、マスターバッチ法がコスト、作業場の汚染防止等の点で好ましい。本発明者も特開昭63-186740号公報で遮光性物質を特定エチレン・エチルアクリレート共重合体樹脂に分散した着色マスターバッチ用樹脂組成物を開示している。

【0132】本発明の写真感光材料用包装材料として使用する上で写真感光材料にカブリを発生させることなく、感光度の増減の発生が少なく、遮光能力が大きく、ポリオレフィン樹脂フィルム層に添加した場合でもカーボンブラックの固り(ブツ)の発生やフィッシュアイ等フィルムにピンホールが発生しにくい点で、カーボンブラックの中でも特にpH(JIS K 6221で測定)が6.0~9.0、平均粒子径(電子顕微鏡法で測定)が10~120nm、特に10~80nmのものが好ましく、最も好ましいのは10~60nmである。これらの中でも特に揮発成分(JIS K 6221で測定)が2.0%以下、DBP吸油量(JIS K 6221の吸油量A法で測定)が50ml/100g以上、灰分量(JIS K 6221)が1.0%以下のファーネスカーボンブラックが、安価で、写真性に悪影響を及ぼすことがなく、且つ遮光性向上と分散性向上、物理特性低下の少ない点で好ましい。特に、原料油としてエチレンボトム油又はクレオソート油を原料としたものが好ましく、本発明に最も好ましいものはナフサを原料とするエチレンボトム油を用いて1250℃~1600℃の炉内で連続的に部分燃焼させるか、または加熱分解することにより製造したDBP吸油量が70ml/100g以上、灰分量が0.5%以下のファーネスカーボンブラックである。

【0133】また、遮光性物質中のASTM D 1619-60の測定方法による硫黄成分は、0.9%以下、好ましくは0.7%以下、特に好ましくは0.5%以下にしないと、カブリ増加や感度異状、発生異状等の写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす。特に、直接写真感光材料の写真性に大きく悪影響を及ぼす遊離硫黄成分(各試料を液体窒素で冷却固化後粉砕し、この粉砕した試料100gをソックスレー抽出器に入れクロロホルムで60℃8時間抽出冷却後、全容量を100mlとする。この溶液10mlを高速液体クロマトグラフに注入し、硫黄を定量する。高速液体クロマトグラフ分離条件はカラム; ODSシリカカラム(4.6φ×150mm)、分離液; メタノール95と水5(酢酸とトリエチルアミンをそれぞれ0.1%含む)、流速; 1ml/分、検出波長; 254nm、定量は絶対検量線法によって行う。)は0.1%以下、好ましくは0.05%以下、特に好ましくは0.01%以下、最も好ましくは0.005%以下である。高価であるが、硫黄成分の含有量が0.1%以下のアセチレンブラックがISO感度100以上の写真感光材料用としては写真性を良好に維持す

るのに好適である。

【0134】遮光性物質中の写真性を悪化させるシアン化合物含有量(4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光分析法にて定量したシアン化水素量を遮光性物質の重量に対するppm単位に換算した値)が20ppm以下、好ましくは10ppm以下、特に好ましくは5ppm以下、最も好ましくは1ppm以下であり、特に金増感した写真感光材料の場合は1ppm以下にしないと減感が大きく実用化困難であり、スクャベンジャー等の添加が必要となる。

【0135】本発明でスクャベンジャーとは、シアン化水素ガスを、写真的に不活性な物質に変換する化合物である。スクャベンジャーは、シアン化水素ガスを捕獲した結果として、ハロゲン化銀感光材料に悪影響を与える物質を放出すべきではない。適切にシアン化水素ガススクャベンジャーは貴金属の無機又は有機化合物から選択することができる。特に好ましいものはパラジウム(II又はIV; 酸化状態を示す。以下同様)、白金(II又はIV)化合物である。金(I又はIII)の化合物も好ましい。ロジウム(III)、イリジウム(III又はIV)及びオスミウム(II、III又はIV)の化合物もまた効果的であるが、同等の効果を得るのに、より多量が必要である。有用な無機又は有機貴金属化合物の具体例としては、例えばグメリンハンドブック(Gmelin Handbook)に詳細に記述されており、市販品、合成品及びinsitu合成品を写真感光材料に悪影響を与えることがない程度の純度で使用することができる。

【0136】好ましいパラジウム化合物としては、塩化パラジウム(II)、臭化パラジウム(II)、水酸化パラジウム(II)、硫酸パラジウム(II)、チオシアン酸パラジウム(II)、テトラクロロパラジウム(II)酸塩(ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩)、ヘキサクロロパラジウム(IV)酸塩、テトラプロモパラジウム(II)酸塩、ヘキサプロモパラジウム(IV)酸塩、ビス(サリチラト)パラジウム(II)酸塩、ビス(ジチオオキサラト-S, S')パラジウム(II)酸塩、trans-ジクロロビス(チオエーテル)パラジウム(II)、テトラアンミンパラジウム(II)塩、ジクロロジアンミンパラジウム(II)、ジプロモジアンミンパラジウム(II)、オキサラトジアンミンパラジウム(II)、ジニトロジアンミンパラジウム(II)、ビス(エチレンジアミン)パラジウム(II)塩、ジクロロエチレンジアミンパラジウム(II)、ビス(2,2'-ピピリジン)パラジウム(II)塩、ビス(1,10-フェナントリン)パラジウム(II)塩、テトラニトロパラジウム(II)酸塩、ビス(グリシナト)パラジウム(II)、テトラキス(チオシアナト)パラジウム(II)酸塩、ジクロロビス(ホスフィン)パラジウム(II)酸塩、ジクロロビス(ホスフィン)パラジウム(II)、ジ-μ-クロロ-ビス[クロロ(ホスフィン)パラジウム(II)]、ジ-μ-クロロ-ビス[クロロ(アルシン)パラジウム(II)]及び



ジニトロビス(アルシン)パラジウム(II)等が挙げられる。

【0137】好ましい白金化合物としては、塩化白金(I)酸塩、塩化白金(IV)、ヘキサフルオロ白金(IV)酸塩、テトラクロロ白金(II)酸塩、ヘキサクロロ白金(IV)酸塩、トリクロロトリフルオロ白金(IV)酸塩、テトラプロモ白金(II)酸塩、ヘキサプロモ白金(IV)酸塩、ジプロモジクロロ白金(II)酸塩、ヘキサヒドロキソ白金(IV)酸塩、ビス(オキサラト)白金(II)酸塩、ジクロロビス(オキサラト白金(IV)酸塩、ビス(チオオキサラト)白金(II)酸塩、ビス(アセチルアセトナト)白金(II)、ビス(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)白金(II)、ビス(1,1,1-トリフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)白金(II)、テトラキス(チオシアナト)白金(II)酸塩、ヘキサキス(チオシアナト)白金(IV)酸塩、ビス{(Z)-1,2-ジシアノエチレン-1,2-ジチオラト}白金(II)酸塩、ジクロロビス(ジエチルスルフィド)白金(II)、テトラクロロビス(ジエチルスルフィド)白金(IV)、ビス(グリシナト)白金(II)、ジクロログリシナト白金(II)酸塩、ジクロロビス(トリエチルホスフィン)白金(II)、クロロヒドリドビス(トリエチルホスフィン)白金(II)、テトラアンミン白金(II)塩、テトラクロロ白金(II)酸塩、ジクロロジアンミン白金(II)、トリクロロアンミン白金(II)塩、ヘキサアンミン白金(IV)塩、クロロペンタアンミン白金(IV)塩、テトラクロロジアンミン白金(IV)、ジニトロジアンミン白金(II)、ジクロロテトラキス(メチルアミン)白金(IV)塩、ジクロロ(エチレンジアミン)白金(II)、ビス(エチレンジアミン)白金(II)塩、トリス(エチレンジアミン)白金(IV)塩、ジクロロビス(エチレンジアミン)白金(IV)塩、ジクロロジヒドロキソ(エチレンジアミン)白金(IV)、テトラキス(ピリミジン)白金(II)塩、ジクロロビス(ピリジン)白金(II)、ビス(2,2'-ピピリジン)白金(II)塩、テトラニトロ白金(I)酸塩、クロロトリニトロ白金(II)酸塩、ジクロロジニトロ白金(II)酸塩、ジプロモジニトロ白金(II)酸塩、ヘキサニトロ白金(IV)酸塩、クロロペンタニトロ白金(IV)酸塩、ジクロロテトラニトロ白金(IV)酸塩、トリクロロトリニトロ白金(IV)酸塩、テトラクロロジニトロ白金(IV)酸塩、ジプロモジクロロジニトロ白金(IV)酸塩、トリクロロ(エチレン)白金(II)酸塩、ジ- $\mu$ -クロロ-ビス(クロロ(エチレン)白金(II)、trans-ジクロロ(エチレン)(ピリジン)白金(II)、ビス[ビス( $\beta$ -メルカプトエチルアミン)ニッケル(II)-S,S'-白金(II)塩及びジクロロジカルボニル白金(II)等が挙げられる。

【0138】金(I又はIII)、ロジウム(III)、イリジウム(III又はIV)及びオスミウム(II、III又はIV)の化合物も同様に用いることができるが、そのような例として例えば、カリウムテトラクロロオーレート(III)、ロジウ

ム(III)クロライド、カリウムヘキサクロロイリデート(IV)、カリウムテトラクロロイリデート(III)及びカリウムヘキサクロロオスメート(IV)等が挙げられる。本発明の効果が得られる限りにおいて貴金属の無機又は有機化合物は上述の具体例のみに制限されるのではない。

【0139】ヨウ素吸着量(JIS K 6221で測定)が20mg/g以上、好ましくは30mg/g以上、特に好ましくは50mg/g以上、最も好ましくは80mg/g以上で、かつジブチルフタレート(DBP)吸油量(JIS K 6221で測定)が50ml/100g以上、好ましくは60mg/100g以上、特に好ましくは70ml/100g以上、最も好ましくは100ml/100g以上のカーボンブラックである。写真感光材料用包装材料中のシアン化水素ガス含有量に関しては5ppm以下、好ましくは3ppm以下、特に好ましくは1ppm以下、最も好ましくは0.5ppm以下になるよう前記シアン化水素ガススキベンジャーを含有させることが好ましい。

【0140】カーボンブラックの次に好ましい遮光性物質は、Larsenの油浸法で測定した屈折率が1.50以上の無機顔料と各種の金属粉末、金属フレーク、金属ペースト、金属繊維及び炭素繊維である。好ましい屈折率が1.50以上の無機顔料と金属粉末の代表例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。( )内の数字は屈折率を示す。屈折率が1.50以上の無機顔料としては、ルチル型酸化チタン(2.75)、炭化ケイ素(2.67)、アナターゼ型酸化チタン(2.52)、酸化亜鉛(2.37)、酸化アンチモン(2.35)、鉛白(2.09)、亜鉛華(2.02)、リトボン(1.84)、ジルコン(1.80)、コランダム(1.77)、スピネール(1.73)、アパタイト(1.64)、パライト粉(1.64)、硫酸バリウム(1.64)、マグネサイト(1.62)、ドロマイト(1.59)、炭酸カルシウム(1.58)、タルク(1.58)、硫酸カルシウム(1.56)、無水ケイ酸(1.55)、石英粉(1.54)、水酸化マグネシウム(1.54)、塩酸性炭酸マグネシウム(1.52)、アルミナ(1.50)等がある。特に好ましいものは、屈折率が1.56以上、最も好ましいものは1.60以上の遮光性物質である。

【0141】屈折率が1.50未満のケイ酸カルシウム(1.46)、ケイ藻土(1.45)、含水ケイ酸(1.44)等は遮光能力が小さいので多量の添加が必要で遮光性物質としての使用は好ましくない。また、最近の海外旅行ブームにより空港での手荷物検査でX線を用いた検査機にISO感度が400以上の高感度写真フィルムを通過させるとX線によりカブリが発生しやすくなる。これを防止するために比重が3.1以上、好ましくは3.4以上の遮光性物質を用いることが好ましい。比重

が3.1以上、好ましくは3.4以上、特に好ましくは4.0以上の遮光性以外にX線遮断性を有する遮光性物質の形態は以下に代表例を例示したものに限定されず、いかなる形態、例えば顔料、粉末、フレーク、ウイスキー、ファイバー等であってもよい。

【0142】比重が3.1以上の遮光性物質としては、炭化ケイ素、硫酸バリウム、二硫化モリブデン、酸化鉛(鉛白)、酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウム、チタン酸バリウム、銅粉末、鉄粉末、黄銅粉末、ニッケル粉末、銀粉末、鉛粉末、鋼粉末、亜鉛粉末、タングステンウイスキー、窒化けい素ウイスキー、銅ウイスキー、鉄ウイスキー、ニッケルウイスキー、クロムウイスキー、ステンレス粉およびウイスキー、マグネサイト、アパタイト、スピネル、コランダム、ジルコン、三酸化アンチモン、炭酸バリウム、亜鉛華、酸化クロミニウム、錫粉およびこれらの混合物等がある。

【0143】特にX線遮断性を付与するのに好ましい遮光性物質は、ジルコン、コランダム、硫酸バリウム、塩化バリウム、チタン酸バリウム、鉛粉末、酸化鉛、亜鉛粉末、亜鉛華、錫粉末、ステンレス粉末、ステンレスウイスキー、酸化鉄、タングステンウイスキー、ニッケルウイスキーである。ISO感度が400以上の超高感度写真感光材料用包装材料として特に好ましい遮光性物質は屈折率が1.50以上、比重が3.1以上であり、最も好ましいのは屈折率が1.56以上、比重が3.4以上の遮光性物質である。これらの遮光性物質の含有量は層厚や樹脂の種類や用途によって変化するが、物理強度、経済性、製造適性等から0.1~80重量%、好ましくは0.3~60重量%、より好ましくは0.5~40重量%、最も好ましく1.0~20重量%である。

【0144】蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルム層に、接着剤層を介して間接的に又は接着剤層を介さずに直接的にフレキシブルシート層を積層することができる。

【0145】フレキシブルシート層としては、各種の熱可塑性樹脂フィルム、例えば、各種ポリエチレン樹脂、各種エチレン共重合体樹脂、ホモポリプロピレン樹脂、各種プロピレン共重合体樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、各種ポリアミド樹脂、ポリアクリルニトリル樹脂、エチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂、ポリカーボネート樹脂、各種ポリエステル樹脂(PET樹脂、PBT樹脂、A-PET樹脂、PEN樹脂等)等のフィルム及びこれらの混合またはポリマーアロイまたは変性樹脂フィルム、さらに、これらの各種の熱可塑性樹脂フィルムの一軸又は二軸延伸(分子配向も含む)フィルム等がある。また、トリアセテートフィルム、セロファン、再生セルロースフィルム、紙、合成紙、不織布、金属箔、金属蒸着フィルム、無機物質蒸着フィルム、金属蒸着紙等がある。

【0146】特に好ましいフレキシブルシートは、写真感光材料に悪影響を与えない坪量が20~400g/m

2の中性及び酸性の各種の紙(故紙、再生紙、未晒クラフト紙、半晒クラフト紙、晒クラフト紙、ヒネリ原紙、クルバック紙、デュオストレス紙、白板紙、写真用原紙、上質紙、非木材(ケナフ、バガス、ワラ、竹、コーン茎、砂糖キビ、パピルス等)、バルブ紙、高収率バルブを用いた中質紙、純白ロール紙、コート紙、模造紙、グラシン紙)、不織布、合成紙と一軸または二軸延伸(分子配向を含む)熱可塑性樹脂フィルム、無機酸化物蒸着一軸または二軸延伸(分子配向を含む)熱可塑性樹脂フィルムである。

【0147】これらのフレキシブルシートは、1種又は2種以上を組み合わせて用いることができ、ヒートシールされる層(ポリオレフィン樹脂フィルム層)より10℃以上融点が高いことが製袋適性向上やシワや破れ等を防ぎ、外観向上の点から好ましい。

【0148】フレキシブルシート層の厚さは、延伸されていないフィルムの場合、5~500μmが好ましく、6~400μmがより好ましく、7~300μmが最も好ましい。フレキシブルシート層が一軸又は二軸延伸熱可塑性樹脂フィルムの場合、5~70μmが好ましく、7~50μmがより好ましく、9~30μmが最も好ましい。

【0149】また、フレキシブルシート層のヤング率は、50kg/mm<sup>2</sup>以上が好ましく、70kg/mm<sup>2</sup>以上がより好ましく、90kg/mm<sup>2</sup>以上が特に好ましく、100kg/mm<sup>2</sup>以上が最も好ましい。

【0150】接着剤層は、各種の公知の接着剤層を必要特性に合わせて用いることができる。この接着剤層に用いられる接着剤としては、各種ポリエチレン(LDPE、L-LDPE、MDPE、HDPE)樹脂、各種ポリプロピレン樹脂、等のポリオレフィン系熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン共重合体樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体樹脂等のエチレン共重合体樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体樹脂、アイオノマー樹脂、酸変性エチレン共重合体樹脂等の特殊な熱可塑性樹脂の熱溶融型接着剤(エクストルージョンラミネート型接着剤)がある。その他熱溶融型ゴム系接着剤があり、溶液状接着剤としてはウェットラミネート用接着剤があり、エマルジョン、ラテックス状の接着剤である。エマルジョン型接着剤の代表例としては、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニルとアクリル酸エステル共重合体、酢酸ビニルとマレイン酸エステル共重合体、アクリル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体等のエマルジョンがある。ラテックス型接着剤の代表例としては、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)等のゴムラテックスがある。また、本発明の接着剤層として耐熱性、剥離強度が大きく、易開封性が良好であり、かつ7μm以下の層厚化可能なドライ

ラミネート用接着剤としては、二液硬化型、溶剤型、無溶剤型、水性型、二液溶剤型、一液無溶剤型、二液無溶剤型、エマルジョン型等があり、アクリル系接着剤、ポリエーテル系接着剤、ポリエーテル系とポリウレタン系の混合接着剤、ポリエステル系とポリウレタン系の混合接着剤、ポリエステル系とイソシアネート系の混合接着剤、芳香族ポリエステル系接着剤、脂肪族ポリエステル系接着剤、芳香族ポリエーテル系接着剤、脂肪族ポリエーテル系接着剤、ポリエステル系接着剤、イソシアネート系接着剤、ウレタン系接着剤等がある。

【0151】ドライラミネート用接着剤の特徴をまとめると、①溶剤に溶かして使用するので基材に対して濡れがよい、②紙、熱可塑性樹脂フィルム、不織布、合成紙、セロハン等種々の材料に使用できる、③安定した反応と強い接着力が得られる、④剥離強度を400g/15mm巾以上に大きくできるので易開封性が良好である、⑤耐熱性が優れる、⑥反応型なので、主材/硬化剤、及び溶剤との混合後はポットライフ(可能使用時間)がある、⑦固形分塗布量が1~7g/m<sup>2</sup>、好ましくは2~5g/m<sup>2</sup>と薄層化可能。しかし、完全硬化するまでに30~65℃で1~5日間エージングが必要である。

【0152】その他パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体樹脂、粘着付与樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体樹脂等をブレンドしたホットメルトラミネート型接着剤、感圧型接着剤、感熱型接着剤等公知の接着剤を用いることができる。

【0153】本発明の接着剤層として好ましいエクストルージョンラミネート用ポリオレフィン型接着剤は、より具体的にいえば各種密度のホモポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリブチレン樹脂、及びエチレン共重合体(EVE、EEA等)樹脂の他、L-LDPE樹脂の如く、エチレンに一部他のモノマー( $\alpha$ -オレフィン)を共重合させたもの、Dupont社の“サーリン”、三井ポリケミカル社の“ハイラミン”等のアイオノマー樹脂(イオン性共重合体)や三井石油化学(株)の“アドマー”等の酸変性ポリオレフィン樹脂等がある。その他紫外線硬化型接着剤等も最近使われはじめた。

【0154】特に、LDPE樹脂、L-LDPE樹脂又はLDPE樹脂とL-LDPE樹脂のブレンド樹脂が安価でラミネート適性に優れているので好ましい。接着強度を向上させる場合は酸変性ポリオレフィン樹脂が好ましい。また、前記載樹脂を2種以上ブレンドして各樹脂の欠点をカバーした混合樹脂はラミネート適性が優れているので特に好ましい。特にLDPE樹脂又はL-LDPE樹脂と酸変性ポリオレフィン樹脂を適当量の比率でブレンドすると任意の接着強度とすることができるので本発明では特に好ましい。積層フィルムの層間剥離強

度を350g/15mm幅以上にして易開封性を良好させるためには、前記ドライラミネート接着剤が酸変性ポリオレフィン樹脂を5重量%以上含むポリオレフィン型接着剤が好ましい。

【0155】前記酸変性ポリオレフィン樹脂は、ポリオレフィン樹脂と不飽和カルボン酸類とをグラフト変性した変性ポリオレフィン樹脂をいい、例えばグラフト変性ポリエチレン樹脂、グラフト変性ポリプロピレン樹脂、グラフト変性エチレン共重合体樹脂(EVA樹脂、EEA樹脂、L-LDPE樹脂、EMA樹脂等)等がある。

【0156】ポリオレフィン樹脂とグラフト変性する。不飽和カルボン酸類は、その誘導体も含めて総称するもので、代表例をあげるとアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、メサコン酸、アングリカ酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸、(エンドシス-ビスシクロ〔2,2,1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸)、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、フマル酸ジメチルエステル、イタコン酸ジエチルエステル、アクリル酸アミド、メタクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイン酸ジアミド、マレイン酸-N-モノエチルアミド、マレイン酸-N,N-ジエチルアミド、マレイン酸-N-モノブチルアミド、マレイン酸-N,N-ジブチルアミド、フマル酸モノアミド、フマル酸ジアミド、フマル酸-N-モノエチルアミド、フマル酸-N,N-ジエチルアミド、フマル酸-N-モノブチルアミド、フマル酸-N,N-ジブチルアミド、フマル酸-N,N-ジブチルアミド、マレイミド、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、メタクリル酸カリウム、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸亜鉛、アクリル酸マグネシウム、アクリル酸カルシウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、塩化マレニル、グリシジルマレエート、マレイン酸ジプロピル、アコニチン酸無水物、ソルビン酸等をあげることができ、相互の混合使用も可能である。酸変性ポリオレフィン樹脂の中で、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン系樹脂が好ましい。

【0157】変性ポリオレフィン樹脂における不飽和カルボン酸類をグラフト変性させる方法は特に限定されない。例えば、熔融状態で反応させる特公昭43-27421号公報等に開示の方法や、溶液状態で反応させる特公昭44-15422号公報等に開示の方法や、スラリー状態で反応させる特公昭43-18144号公報等に

開示の方法や、気相状態で反応させる特公昭50-77493号公報等に開示の方法等がある。

【0158】これらの方法の中で押出機を用いる溶融混練法が操作上簡便で、かつ安価な方法なので好ましい。

【0159】不飽和カルボン酸類の使用量は、接着強度確保のためポリオレフィン樹脂ベースポリマー（各種ポリエチレン樹脂、各種ポリプロピレン樹脂、各種ポリオレフィン共重合体樹脂、ポリブテン-1樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1等のα-オレフィン単独樹脂及びその共重合体樹脂）100重量部に対して0.01~20重量部、好ましくは0.2~5重量部である。

【0160】ポリオレフィン樹脂と不飽和カルボン酸類との反応を促進するために有機過酸化物等が用いられる。

【0161】有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アゾビスイソプロピロニトリル、ジクミルパーオキシド、α, α'ビス(tert-ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン、ジ-tert-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、tert-ブチル-ハイド\*

- (1) 日本石油化学KK “Nポリマー”
- (2) 三井石油化学工業KK “ADMER”
- (3) 昭和電工KK “ER RESIN”
- (4) 三菱化成工業KK “NOVATEC-AP”
- (5) 三菱油化KK “MODIC”
- (6) 日本ユニカーKK “NUC-ACE”
- (7) 宇部興産KK “UBE BOND”
- (8) 東ソーKK “ルセンM”
- (9) 住友化学工業KK “ボンダイン”
- (10) 三井・デュボンケミカルKK “CMPS”等
- (11) エクソン社 “デクソン”
- (12) 東亜燃料工業KK “HAシリーズ”
- (13) 三井東圧化学KK “MITSUI LONPLY”等

【0165】エクストルージョンラミネート型の接着剤層の厚さは、好ましくは7μm~50μm、より好ましくは9~40μm、最も好ましくは11~30μmであるが、コスト、接着強度、ラミネート速度、積層体の全厚さ等に基づいて定められるので、この数値には特に限定されない。

【0166】最近、公害問題対応型の接着剤に溶剤を使わないノンソルベントラミネート接着剤が脚光をあびている。100%固形のウレタン系の無溶剤接着剤を加熱して粘度を下げた状態で基材に塗り、これと別の基材を加熱ロールで圧着積層する方法である。

【0167】① 溶剤を使用しないのでドライヤーが不要で防爆、排気、換気設備が不要であるが、接着剤加熱装置と供給装置が必要である。

② 無溶剤のため、溶剤による反応抑制がないのでポツ※50

\*ロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、1,3ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、キュメンヒドロパーオキシド、ジ-tert-ブチル-ジパーオキシフタレート、tert-ブチルパーオキシマレイン酸、イソプロピルパーカーボネート等の有機過酸化物、アゾビスイソプロピロニトリル等のアゾ化合物、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物等がある。

【0162】これらは1種または2種以上の組合せで使用してもよい。特に好ましいのは、分解温度が170℃~200℃の間にあるジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン、1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンである。

【0163】これらの過酸化物の添加量は特に制限されないが、ポリオレフィン樹脂100重量部に対して0.005~5重量部、好ましくは0.01~1重量部である。

【0164】市販の酸変性ポリオレフィン樹脂の代表例を以下に示す。

- “Nポリマー”
- “ADMER”
- “ER RESIN”
- “NOVATEC-AP”
- “MODIC”
- “NUC-ACE”
- “UBE BOND”
- “ルセンM”
- “ボンダイン”
- “CMPS”等
- “デクソン”
- “HAシリーズ”
- “MITSUI LONPLY”等

※トライフが非常に短い。

③ 接着剤の分子量が溶剤型に比べ小さいので凝集力が小さく、初期接着力が小さい。

④ 反応完結までに時間を要する等の短所はあるが、写真性が良好で残留溶剤の心配がなく、固形分塗布量が0.1~3.5g/m<sup>2</sup>と少なく特に好ましい。

【0168】本発明の写真感光材料用包装材料は、透明包装材料構成で使用する場合は全光線透過率が20%以上が好ましく、30%以上がより好ましく、50%以上が最も好ましい。全光線透過率が20%未満であると、内容物の確認が困難になったり、内容物の印刷や印刷表示を透視して利用する機能に欠ける。遮光性包装材料構成で使用する場合は、全光線透過率が0%が好ましい。

【0169】本発明の写真感光材料用包装材料は、酸素透過率(JIS K 7126の20℃, 0%RHで測

定)が $50\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{時間} \cdot 1\text{気圧}$ 以下が好ましく、 $40\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{時間} \cdot 1\text{気圧}$ 以下がより好ましく、 $30\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{時間} \cdot 1\text{気圧}$ 以下が最も好ましい。酸素透過率が $50\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{時間} \cdot 1\text{気圧}$ を越えると、包装した写真感光材料の写真性に悪影響を与えるものである。この酸素透過率は、写真感光材料用包装材料全体で確保できればよく、すなわち、ポリオレフィン樹脂フィルム層と蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルム層とからなる場合はポリオレフィン樹脂フィルム層及び蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルム層で確保できるように調整し、フレキシブルシート層、接着剤層等が設けられている場合には、ポリオレフィン樹脂フィルム層、蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルム層及びフレキシブルシート層、接着剤層等全体で確保できるように調整する。

【0170】本発明の写真感光材料用包装材料は、水蒸気透過率(JIS Z 0208の条件Bに準じて測定)が $10\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{時間} \cdot 1\text{気圧}$ 以下が好ましく、 $7\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{時間} \cdot 1\text{気圧}$ 以下がより好ましく、 $5\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{時間} \cdot 1\text{気圧}$ 以下が特に好ましく、 $3\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{時間} \cdot 1\text{気圧}$ 以下が最も好ましい。水蒸気透過率が $10\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{時間} \cdot 1\text{気圧}$ を越えると、包装した写真感光材料の写真性に悪影響を与えるものである。この水蒸気透過率は、写真感光材料用包装材料全体で確保できればよく、すなわち、ポリオレフィン樹脂フィルム層と蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルム層とからなる場合はポリオレフィン樹脂フィルム層及び蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルム層で確保できるように調整し、フレキシブルシート層、接着剤層等が設けられている場合には、ポリオレフィン樹脂フィルム層、蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルム層及びフレキシブルシート層、接着剤層等全体で確保できるように調整する。

【0171】本発明の写真感光材料用包装材料を適用できる用途について説明する。

(1) 透明、着色又は印刷付のレンズ付フィルムユニット包装用の防湿・密封包装袋(特公平7-1380号公報、特開平5-197087号公報、特開平7-72593号公報、特開平8-248573号公報、特開平8-254793号公報、特開平8-334869号公報、特開平9-15796号公報、特開平9-54395号公報、特開平9-120119号公報、特開平9-244187号公報、特開平9-274288号公報、特開平10-186586号公報、特開平10-197994号公報等)。

【0172】(2) 透明、着色又は印刷付のプラスチック容器入りの撮影用写真フィルム(JIS 135フィルム、APSフィルム、マイクロフィルム等)の2本以上を集合包装する防湿・密封包装袋(特開平8-254793号公報等)。

【0173】(3) 印画紙、印刷製版用フィルム、撮影用カットフィルム、Xレイフィルム、PS版等のシート

状写真感光材料用の防湿・密封・遮光性袋(特公平2-2700号公報、特公平2-2701号公報、特開平8-254793号公報、特開平5-5972号公報等)。

【0174】(4) 帯状写真感光材料包装体用遮光性フィルム(特開平2-72347号公報、特開平6-214350号公報、実公平5-29471号公報、実公平6-8593号公報、実公平7-50743号公報、実公平8-10812号公報、実開昭63-153255号公報等)。

【0175】(5) 印画紙、映画用フィルム、マイクロポジフィルム、印刷製版用フィルム、熱現像拡散転写紙等のロール状写真感光材料用防湿密封遮光袋(特開平6-67358号公報等)。

【0176】(6) 印画紙、写真フィルム等の帯状感光材料の明室装填包装体用防湿・遮光フィルム又はリーダーフィルム(特開昭62-172344号公報、特開平2-72347号公報、特開平5-72672号公報、特開平5-216176号公報、特開平6-75341号公報、特開平6-214350号公報、特開平6-148820号公報、特開平7-257510号公報、特開平7-92618号公報、特開平8-40468号公報、特開平10-97030号公報、実公昭56-16608号公報、実公平6-8593号公報、実公平8-9725号公報等)。

【0177】(7) バルクロール状写真感光材料包装用の防湿・遮光フィルム(特開平3-53243号公報等)。

【0178】(8) インスタントフィルムバック(特開平8-62782号公報、特開平10-228079号公報、特開平10-228080号公報等)。

【0179】(9) 写真フィルム用遮光紙(米国特許5,790,912号明細書、特開昭48-22020号公報、特開昭50-67644号公報、特開昭52-150016号公報、特開昭55-140835号公報、特開昭58-17434号公報、特開昭58-186744号公報、特開昭59-68238号公報、特開昭60-35728号公報、特開昭61-36216号公報、特開昭63-169642号公報、特開平4-136842号公報、特開平4-296849号公報、特開平5-281666号公報、特開平9-80695号公報、特開平9-152685号公報、特開平9-185151号公報、特開平10-104803号公報、特開平10-254102号公報、特開平10-254103号公報、特開平10-312042号公報、特開平10-312043号公報、特開平10-319545号公報、特開平10-325993号公報等)。

【0180】(10) インスタントフィルムバック用遮光袋(特開平10-186504号公報、特開平10-221814号公報、特開平10-228079号公報、

特開平10-228080号公報、特開平10-293359号公報、特開平10-301199号公報等)。

【0181】上述した各種の密封袋は、チューブ状フィルムの底シール袋、二方シール袋、三方シール袋、四方シール袋、ガゼット袋等がある。

【0182】また、各種の上包み包装にも用いることができる。例えば、実公平7-50743号公報、実公平8-7398号公報、実公平8-9723号公報、実公平8-9724号公報、実公平8-10812号公報、特開平6-148820号公報、特開平6-214350号公報、特開平7-257510号公報、特開平7-287350号公報等に記載の帯状感光材料の明室装填包装体用防湿遮光フィルムや袋、カートン又はトレーの上包み包装、キャラメル型の上包み包装、スナック型の上包み包装、紙巻きたばこ型の上包み包装、ロール上包み包装、棒状上包み包装、ひねり上包み包装等があり、また、社団法人 日本包装技術協会 1995年7月1日発行、「包装技術概覧」754頁~774頁記載の各種包装体用として使用可能である。

【0183】本発明の写真感光材料用包装材料が適用可能な写真感光材料を以下に示す。

(1) ハロゲン化銀写真感光材料(印刷用フィルム、カラーまたは白黒印画紙、カラーまたは白黒ネガフィルム、印刷用マスター紙、DTR(拡散転写)感光材料、電算写植フィルム及びペーパー、カラーまたは白黒ポジフィルム、カラーリバーサルフィルム、マイクロフィルム、サーベランスフィルム、映画用フィルム、自己現像型写真感光材料、直接ポジ型フィルム及びペーパー等)(特開平4-136838号公報、特開平4-172339号公報、特開平5-113623号公報、特開平9-325450号公報、特開平10-62901号公報、特開平10-62903号公報、特開平10-62904号公報、特開平10-62905号公報、特開平10-62906号公報、特開平10-62921号公報、特開平10-142731号公報等)

【0184】(2) 熱現像感光材料(熱現像カラー感光材料、熱現像白黒感光材料(例えば特公昭43-4921号公報、同43-4924号公報、「写真工学の基礎」銀塩写真編(1879年コロナ社刊行)の553頁~555頁及びリサーチ・ティスクロージャー誌 1978年6月号9頁~15頁(RD-17029)等に記載されているもの。さらに、特開昭59-12431号公報、同60-2950号公報、同61-52343号公報、特開平7-13295号公報、同10-62898号公報、同10-62899号公報等や米国特許第3,457,075号明細書、米国特許第3,574,627号明細書、米国特許第4,042,394号明細書、米国特許第4,584,267号明細書に記載されている転写方式の熱現像カラー写真感光材料等)

【0185】(3) 感光・感熱性記録材料(特開平3-

72358号公報等に記載されているフォトサーモグラフィ(感光・感熱画像形成方法)を用いた記録材料)

【0186】(4) ジアゾニウム写真感光材料(4-モルフォリノベンゼンジアゾニウムマイクロフィルム、マイクロフィルム、複写用フィルム、印刷用版材等)

【0187】(5) アジド、ジアジド系写真感光材料(パラアジドベンゾエード、4,4'-ジアジドスチルベン等を含む感光材料、例えば複写用フィルム、印刷用版材等)

10 【0188】(6) キノンジアジド系写真感光材料(オルソーキノンジアジド、オルソーナフトキノンジアジド系化合物、例えばベンゾキノン(1,2)-ジアジド(2)-4-スルホン酸フェニルエーテル等を含む写真感光材料、例えば印刷用版材、複写用フィルム、密着用フィルム等)

【0189】(7) フォトポリマー(ビニル系モノマー等を含む写真感光材料、印刷用版材、密着用フィルム等)

【0190】(8) ポリビニル桂皮酸エステル系感光材料(例えば印刷用フィルム、IC用レジスト等)

20 【0191】本発明の写真感光材料包装体は、上述した写真感光材料用包装材料のポリオレフィン樹脂フィルム層面を対向させて重ね合わせ、その外周の重ね合わせた端部をヒートシールして写真感光材料を密封包装したものである。

【0192】また、本発明の感光材料包装体は、透湿度(JIS Z 0208の条件B(40℃,90%RH)で測定)が $8\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ 時間}$ 以下、光学濃度が6.0以上、厚さが $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上である本発明の感光材料用包装材料を用いて、感光材料を密封・遮光包装することが好ましい。さらに、透湿度が $8\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ 時間}$ 以下、光学濃度が6.0以上、厚さが $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上の感光材料用包装材料を用いて、縦方向に易開封加工を設けた密封・遮光袋で包装することも好ましい。

30 【0193】また、透湿度は、 $7\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ 時間}$ 以下であることが好ましく、 $6\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ 時間}$ 以下であることがより好ましく、 $5\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ 時間}$ 以下であることが特に好ましく、 $3\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ 時間}$ 以下であることが最も好ましい。透湿度が $8\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ 時間}$ を超えると、写真感光材料の写真性に悪影響を与えるものである。特に、増感色素等の色素を含有する写真感光材料の場合は、湿度の影響を受けやすく、透湿度を $7\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ 時間}$ 以下にしないと感度異常が発生する。従って $3\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ 時間}$ 以下とすることが好ましい。

【0194】本発明による写真感光材料用包装材料の層構成を図面を参照して説明する。

40 【0195】図1に示す写真感光材料用包装材料は、遮光性物質を含有していないポリオレフィン樹脂フィルム層1に、遮光性物質を含有していない熱可塑性樹脂フ

フィルム層2に防湿・酸素バリア性の蒸着膜Mを加工した蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルムIIを直接積層したものである。

【0196】図2に示す写真感光材料用包装材料は、遮光性物質を含有しているポリオレフィン樹脂フィルム層1aに、遮光性物質を含有している熱可塑性樹脂フィルム層2aに防湿・酸素バリア性の蒸着膜Mを加工した蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルムIIaを直接積層したものである。

【0197】図3に示す写真感光材料用包装材料は、遮光性物質を含有しているポリオレフィン樹脂フィルム層1aに、遮光性物質を含有していない熱可塑性樹脂フィルム層2に防湿・酸素バリア性の蒸着膜Mを加工した蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルムIIを、接着剤層3を介し得て積層したものである。

【0198】図4に示す写真感光材料用包装材料は、遮光性物質を含有していないポリオレフィン樹脂フィルム層1に、遮光性物質を含有していない熱可塑性樹脂フィルム層2に防湿・酸素バリア性の蒸着膜Mを加工した蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルムIIを直接積層し、この蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルムIIに接着剤層3を介してフレキシブルシート層4をさらに積層したものである。

【0199】図5に示す写真感光材料用包装材料は、遮光性物質を含有しているポリオレフィン樹脂フィルム層1aに、遮光性物質を含有していない熱可塑性樹脂フィルム層2に防湿・酸素バリア性の蒸着膜Mを加工した蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルムIIを、接着剤層3を介し得て積層し、この蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルムIIに接着剤層3を介してフレキシブルシート層4をさらに積層したものである。

【0200】図6に示す写真感光材料用包装材料は、遮光性物質を含有しているポリオレフィン樹脂フィルム層1aに、遮光性物質を含有している熱可塑性樹脂フィルム層2aに防湿・酸素バリア性の蒸着膜Mを加工した蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルムIIaを、接着剤層3を介し得て積層し、この蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルムIIaに接着剤層3を介してフレキシブルシート層4をさらに積層したものである。

【0201】図7に示す写真感光材料用包装材料は、遮光性物質を含有しているポリオレフィン樹脂フィルム層1aに、中間層5が接着剤層3を介して積層され、この中間層5に遮光性物質を含有している熱可塑性樹脂フィルム層2aに防湿・酸素バリア性の蒸着膜Mを加工した蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルムIIaを直接積層したものである。

【0202】なお、以上の図面において、図中下側が包装した際写真感光材料側となる面で、図中上側が包装した際外側表面側となる面である。

【0203】

【実施例】〔実施例1〕図3に示す層構成の写真感光材

料用包装材料である。ポリオレフィン樹脂フィルム層1aは、密度が $0.920\text{ g/cm}^3$ 、MFRが $2.5\text{ g/10分}$ の低密度ホモポリエチレン樹脂60重量部、密度が $0.870\text{ g/cm}^3$ 、MFRが $5.0\text{ g/10分}$ 、分子量分布が2.5の四価の遷移金属のジルコニウムを含むメタロセン化合物を重合触媒として、エチレンとヘキセン-1を気相法で共重合した超低密度エチレン-ヘキセン-1共重合体樹脂40重量部の合計100重量部のポリエチレン系樹脂に対して、導電性物質としてのアセチレンカーボンブラック20重量部、滑剤としてのステアリン酸カルシウム0.1重量部とエルカ酸アミド0.05重量部、ブロッキング防止剤としてのA型合成ゼオライト0.1重量部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤としてのテトラキス〔メチレン-3(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン0.05重量部とトコフェロール類二量体0.1重量部、ハロゲンガス中和剤としてのハイドロタルサイト類化合物0.2重量部からなるポリエチレン系樹脂組成物(アセチレンカーボンブラック40重量部と超低密度エチレン-ヘキセン-1共重合体樹脂60重量部とからなるマスターバッチペレットと、希釈用低密度ホモポリエチレン樹脂ペレットを自動重量計量混合機で混合したペレット)を、L/Dが25の一軸押し出し機を用い、リングダイのリップ間隙が1.2mm、樹脂温度が $185^\circ\text{C}$ 、ドロー比が20で、インフレーションフィルム成形方法で成形した厚さ $60\mu\text{m}$ 、表面比抵抗が $1.1 \times 10^6\ \Omega$ の遮光性ポリオレフィン樹脂フィルムである。

【0204】蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルム層IIの熱可塑性樹脂フィルム層2は、厚さ $12\mu\text{m}$ の高融点のポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムからなる基層の両面に、低融点のポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムからなる表面層を配し、タテ4.5倍、ヨコ5.5倍に延伸した厚さ $12\mu\text{m}$ の3層共押し出し二軸延伸ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムである。

【0205】この3層共押し出し二軸延伸ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムからなる熱可塑性樹脂フィルム層2をコロナ放電処理した後、 $100\text{ kw}$ の電子銃を備えた電子ビーム加熱型真空蒸着装置の巻き出しロール上に配置し、蒸着源上を走行させて、蒸着装置内で加熱酸化した二酸化ケイ素55重量部と酸化アルミニウム45重量部とからなる蒸着化合物の厚さ $25\text{ nm}$ の無機蒸着膜Mを形成した。

【0206】この熱可塑性樹脂フィルム層2に無機蒸着膜Mを加工した蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルム層IIは、縦方向のヤング率が $450\text{ kg/mm}^2$ 、横方向のヤング率が $570\text{ kg/mm}^2$ 、透湿度(JIS Z 0208の条件Bに準じて測定)が $1.3\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ 時間}$ 、酸素透過率(JIS K 7126の $20^\circ\text{C}$ 、0%RHに準じて測定)が $2.0\text{ cc/m}^2 \cdot 24\text{ 時間}$ であつ

た。

【0207】そして、この蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルム層IIの無機蒸着膜M上に、接着剤層3としての二液型ポリウレタン系接着剤(武田薬品社製)をドライラミネート法によって $5\text{g}/\text{m}^2$ 形成し、この接着剤層3上に、上記厚さ $60\mu\text{m}$ のポリオレフィン樹脂フィルム層1aをドライラミネート後、3日間エージングを行い防湿・酸素バリア性の遮光性積層フィルムからなる写真感光材料用包装材料を得た。

【0208】この写真感光材料用包装材料は、防湿性、酸素バリア性、帯電防止性、遮光性、ヒートシール適性、物理強度、防塵性、製袋適性、外観、カーボンブラックの分散性、焼却適性、写真性等が、写真感光材料用包装材料として従来品より優れたものであった。特に、金増感、色素増感、セレン増感等の増感作用をする添加物を含有するハロゲン化銀写真感光材料の密封遮光袋とした場合は、2年以上の長期間でも良好な品質を維持可能な優れたものであり、写真感光材料包装体として最適であった。

【0209】遮光性や導電性物質の分散性が非常に優れており、遮光性物質の含有量を15重量%以上減量しても同等の遮光能力を有する包装材料であり、また導電性物質を10重量%以上減量しても同等の帯電防止性を有する包装材料であった。

【0210】[実施例2]図3に示す層構成の写真感光材料用包装材料である。蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルム層IIの熱可塑性樹脂フィルム層2は、 $\epsilon$ -カプロラクタムを主原料とするナイロン6樹脂を $185^\circ\text{C}$ で真空乾燥後、L/Dが25の一軸押し出し機に供給し、 $255^\circ\text{C}$ で溶融した状態でTダイから押し出し、冷却ドラムにキャストして未延伸フィルムを得、この未延伸フィルムを逐次二軸延伸テンター法により $50^\circ\text{C}$ に加熱後、縦方向に3.5倍延伸し、次いで $125^\circ\text{C}$ で横方向に4.5倍延伸し、続けて $225^\circ\text{C}$ で熱固定を行って得た厚さ $15\mu\text{m}$ の二軸延伸ナイロン6樹脂フィルムである。

【0211】この二軸延伸ナイロン6樹脂フィルムにコロナ放電処理後、厚さ $0.15\mu\text{m}$ の2液型ポリエステルコート剤とイソシアネート架橋剤との混合物からなるアンカーコート層を塗布し、このアンカーコート層の上に、実施例と同一の方法で同一蒸着化合物からなる厚さ $25\text{nm}$ の無機蒸着膜Mを形成した。

【0212】このような蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルム層IIは、縦方向のヤング率が $155\text{kg}/\text{mm}^2$ 、横方向のヤング率が $135\text{kg}/\text{mm}^2$ 、透湿度(JIS Z 0208の条件Bに準じて測定)が $6\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間、酸素透過度(JIS K 7126の $20^\circ\text{C}$ 、0%RHに準じて測定)が $1.1\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間であった。

【0213】なお、ポリオレフィン樹脂フィルム層1及び接着剤層3は、実施例1と同一である。

【0214】この写真感光材料用包装材料は、実施例1の包装材料より酸素バリア性、ゲルボテスト強度、破袋強度が優れ、写真感光材料用包装材料として特に好ましいものであった。

【0215】

【発明の効果】本発明は、以上のように構成したので、以下に示す効果を有する。

(1) 写真性が良好である。無機酸化物又は金属の少なくとも1種を蒸着した不純物を含まない蒸着膜を用いているので、アルミ箔のように圧延油を用いて圧延後、焼鈍工程で加熱により圧延油を除去する時に圧延油が変性したり、熱分解して写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす物質が発生しない。

(2) リサイクル適性、焼却適性が優れ、かつ人体や生物に対する有害ガスを発生しない。金属箔の $1/10$ 以下の厚さの蒸着膜を使用。

(3) 物理強度が優れている。

(4) 防湿性、酸素バリア性が優れている。

(5) 長期間の密封・遮光性が優れている。

(6) ヒートシール適性(ヒートシール強度、経時ヒートシール強度、ホットタック性等)が優れている。

(7) 帯電防止性が優れている。

(8) ゲルボテスト強度が優れている。

(9) 製袋適性が優れている。

(10) 容器包装リサイクル法に適合する。

(11) 安価である。

(12) 必要なら透明性、半透明性を確保することができる。

(13) 必要なら易開封性を確保することができる。積層フィルムからなる包装材料の層間剥離強度を $350\text{g}/\text{mm}$ 以上にできる。

(14) 発塵防止性が優れている。

(15) カール防止性が優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による写真感光材料用包装材料の一実施形態の層構成を示す部分断面図である。

【図2】本発明による写真感光材料用包装材料の他の実施形態の層構成を示す部分断面図である。

【図3】本発明による写真感光材料用包装材料の他の実施形態の層構成を示す部分断面図である。

【図4】本発明による写真感光材料用包装材料の他の実施形態の層構成を示す部分断面図である。

【図5】本発明による写真感光材料用包装材料の他の実施形態の層構成を示す部分断面図である。

【図6】本発明による写真感光材料用包装材料の他の実施形態の層構成を示す部分断面図である。

【図7】本発明による写真感光材料用包装材料の他の実施形態の層構成を示す部分断面図である。

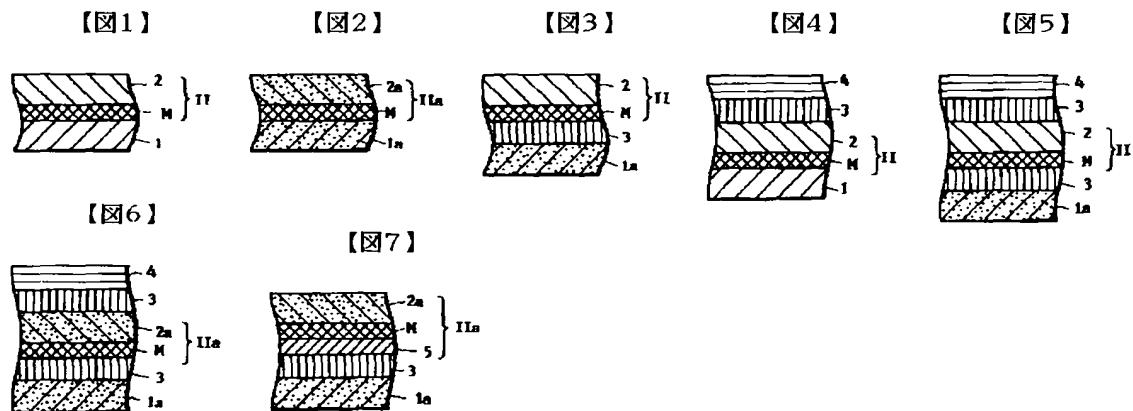
【符号の説明】

1, 1a...ポリオレフィン樹脂フィルム層



2, 2a...熱可塑性樹脂フィルム層  
 M.....防湿・バリヤ性の蒸着膜  
 11, 11a...蒸着膜加工熱可塑性樹脂フィルム層  
 3, 3a...接着剤層

4, 4a...フレキシブルシート層  
 5.....中間層  
 a.....遮光性を有することを示す。



フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F 1	テーム(参考)
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A
27/32	1 0 3	27/32	1 0 3
B 6 5 D 65/40		B 6 5 D 65/40	D
Fターム(参考)	3E086 AD01 BA04 BA15 BA24 BA33 BA35 BA40 BB01 BB35 BB51 CA40		
4F100	AA17C AA19C AA20C AA21C AA25C AA28C AA37 AA37H AC04 AC04H AH08 AH08H AK01B AK03A AK03B AK06A AK08B AK21B AK41B AK42 AK46B AK51G AK62A AK62B AK66A AK66B AK69B BA03 BA04 BA07 BA10A BA10B CA19A CA21A CA22A CA30A CB02 EH66C EJ37B EJ38 EJ55 GB27 JA20A JA20B JA20C JB16B JD03C JD04C JG03 JK06 JK07B JL00 JL12 JN02 YY00B YY00C		